

Lorena Paseta Martínez

Desarrollo de membranas
nanocompuestas de película
delgada basadas en materiales
metal-orgánicos porosos y grafeno
para su aplicación en
nanofiltración

Director/es

Coronas Ceresuela, Joaquín
Tellez Ariso, Carlos

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>

© Universidad de Zaragoza
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606

Tesis Doctoral

**DESARROLLO DE MEMBRANAS
NANOCOMPUESTAS DE PELÍCULA DELGADA
BASADAS EN MATERIALES METAL-ORGÁNICOS
POROSOS Y GRAFENO PARA SU APLICACIÓN EN
NANOFILTRACIÓN**

Autor

Lorena Paseta Martínez

Director/es

Coronas Ceresuela, Joaquín
Tellez Ariso, Carlos

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
Escuela de Doctorado

2019



**Universidad
Zaragoza**

ÁREA DE INGENIERÍA QUÍMICA,
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y
TECNOLOGÍAS DEL MEDIO AMBIENTE

***“Desarrollo de membranas
nanocompuestas de película delgada
basadas en materiales metal-orgánicos
porosos y grafeno para su aplicación en
nanofiltración”***

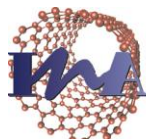
Memoria para optar al grado de Doctor por la Universidad de Zaragoza presentada
por:

Dña. Lorena Paseta Martínez

Zaragoza, 2019



Departamento de Ingeniería
Química y Tecnologías
del Medio Ambiente
Universidad Zaragoza



Instituto Universitario de Investigación
en Nanociencia de Aragón
Universidad Zaragoza

CREG
Catalysis, Membranes
and Reaction Engineering Group

 **icma**
Instituto de Ciencia
de Materiales de Aragón



Universidad Zaragoza

D. Joaquín Coronas Ceresuela, Catedrático de Universidad, y D. Carlos Téllez Ariso, Catedrático de Universidad, ambos del Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza, y miembros del Instituto Universitario de Investigación en Nanociencia de Aragón (INA, Universidad de Zaragoza) e Instituto de Ciencias Materiales de Aragón (ICMA, Universidad de Zaragoza-Centro Superior de Investigaciones Científicas),

INFORMAN

Que la presente memoria titulada:

“Desarrollo de membranas nanocompuestas de película delgada basadas en materiales metal-orgánicos porosos y grafeno para su aplicación en nanofiltración”

Ha sido realizada bajo su dirección por **Dña. Lorena Paseta Martínez** y autorizan su presentación.

Y para que así conste, firman el presente certificado en Zaragoza, a 24 de abril de 2019.

Fdo. Dr. Joaquín Coronas Ceresuela

Fdo. Dr. Carlos Téllez Ariso

RESUMEN

Los MOF (“metal-organic frameworks”) con características excepcionales (superficie específica, capacidad de adsorción, tamizado molecular, flexibilidad, carácter orgánico-inorgánico y posibilidad de funcionalización) y los derivados del grafeno, con extraordinarias propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas, se pueden considerar materiales avanzados y nanotecnológicos que son candidatos a mejorar las prestaciones de los materiales en la sociedad actual.

Las tecnologías de membrana han surgido en los últimos años como técnicas de separación más eficientes desde el punto de vista energético y medioambiental que otros procesos de separación. Dentro de las tecnologías de membrana, la nanofiltración (con un tamaño de retención de hasta 2 nm) ha adquirido una gran relevancia para su aplicación tanto en medio acuoso como no acuoso (“organic solvent nanofiltration”, OSN) gracias a las ventajas que ofrece frente a otros procesos de separación más convencionales como la destilación o la ósmosis inversa.

Las membranas más utilizadas en nanofiltración son las conocidas como membranas compuestas de película delgada, “thin film composite” (TFC), siendo las más investigadas las formadas por una fina capa de poliamida (PA) sintetizada por polimerización interfacial sobre un soporte de poliimida. Sin embargo, las membranas nanocompuestas de película delgada “thin film nanocomposite” (TFN) han surgido como competidoras importantes. Estas ofrecen mejoras en el rendimiento, aumentando el flujo de permeado (sin perjudicar al rechazo) gracias a la introducción de nanopartículas durante la síntesis de la capa fina selectiva.

En este contexto, esta tesis doctoral tiene como finalidad progresar en este tipo de membranas con el empleo de MOF y derivados del grafeno de tal manera que optimicen los procesos de nanofiltración. En concreto, se pretende: a) desarrollar procesos de preparación de membranas TFC y TFN más respetuosos con el medio ambiente; b) preparar novedosas membranas TFN con MOF; c) funcionalizar el óxido de grafeno para hacerlo compatible con la poliamida en una membrana TFN; d) controlar el posicionamiento del MOF en una membrana TFN de poliamida. Las membranas preparadas se caracterizan mediante diversas técnicas como difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM), espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier y de reflexión total atenuada (FTIR-ATR), microscopía de fuerza atómica (AFM), entre otras. Finalmente, las membranas sintetizadas se van a aplicar a la nanofiltración para la recuperación de disolventes orgánicos y la eliminación de compuestos farmacéuticos del agua. A continuación, se describe brevemente lo realizado en esta tesis doctoral.

La principal desventaja que ofrecen las membranas TFC y TFN es que el polímero necesario para la preparación del soporte es normalmente soluble en disolventes orgánicos tóxicos. Entre estos se incluyen la dimetilformamida (DMF), la

metilpirrolidona (NMP) o la dimetilacetamida (DMAc). A este aspecto se suma que el postratamiento al que se someten las membranas para mejorar su rendimiento se realiza con DMF.

Actualmente, la preocupación general por el deterioro del medio ambiente y su legislación cada vez más restrictiva están derivando en el desarrollo e implantación de la llamada “química verde” (“green chemistry”), cuyos principios se centran en la reducción o eliminación de sustancias peligrosas en el diseño de productos y procesos químicos. Con el fin de desarrollar un proceso de fabricación de membranas más sostenible, en esta tesis se ha sustituido la DMF por otro disolvente menos tóxico como el DMSO en la preparación de la disolución de polímero (poliimida P84®) para el “casting”. Además, para comprobar la intercambiabilidad de ambos disolventes en el proceso de activación de las membranas, se han caracterizado membranas TFC postradas con ambos disolventes, observándose diferencias insignificantes. Lo mismo ocurre con los resultados obtenidos en la aplicación de las membranas en OSN, donde se han obtenido incluso flujos más elevados con la membrana TFC postrada con DMSO. Este efecto se ha relacionado con la mayor rugosidad

Para ampliar el concepto de intercambiabilidad de disolventes, se han utilizado membranas TFN con ZIF-8 como relleno en OSN, observándose el mismo efecto que en las membranas TFC. En consecuencia, en el resto de la tesis se ha trabajado con DMSO.

Como se ha comentado anteriormente, las membranas TFN ofrecen mejoras respecto a las TFC. En esta tesis, se han utilizado como relleno tres MOF: ZIF-8, UiO-66 y ZIF-93, y un derivado del grafeno, el rGO-ODA. En el caso de los MOF, los mejores resultados se obtienen usando como relleno UiO-66 y ZIF-93, con un flujo de $11 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ para ambos MOF, 2.3 veces mayor que el obtenido con la membrana TFC, en la nanofiltración de “Sunset Yellow” en MeOH. Esta mejora en la permeabilidad está relacionada con la porosidad del MOF, el espesor de la capa y el carácter hidrófilo/hidrófobo de la membrana. Cabe decir que con el UiO-66 el rechazo obtenido es algo menor debido a su mayor tamaño de poro y la peor compatibilidad de este con la poliamida (PA). Por otro lado, el uso del rGO-ODA como relleno ofrece mejoras en la nanofiltración consecutiva de tres disoluciones de colorantes en etanol: “Acridine Orange” (AO), “Sunset Yellow” (SY) y “Rose Bengal” (RB) gracias a la presencia simultánea de grupos polares y no polares del rGO-ODA junto con la creación de huecos entre este y la PA. La mejora más importante fue la obtenida al utilizar un 0.06% (w/v) de relleno, pasando de 2.8, 3.4 y $3.7 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ para AO, SY y RB, respectivamente, con la membrana TFC a 4.3, 4.6 y $6 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ con la membrana TFN. El rechazo para estos dos últimos colorantes se mantuvo por encima del 98%, mientras que para el AO baja a un 76%. El menor tamaño de este colorante junto con la posible creación de defectos durante la síntesis de la capa de PA debida a la presencia del relleno podrían explicar este menor rechazo.

Entre los factores que afectan al flujo de las membranas TFC y TFN, se encuentra el espesor de la capa selectiva, cuanto menor este, mayor aquel. Una de las dificultades en la síntesis de membranas TFN es mantener controlado dicho espesor, lo que conlleva a tener que utilizar partículas de tamaño nanométrico, las cuales poseen más tendencia a aglomerarse. La presencia de aglomerados durante la síntesis de la capa selectiva puede dar lugar a la creación de defectos en ella y, por lo tanto, a una disminución del rendimiento de la membrana. Como solución a este problema, en esta tesis se han fabricado membranas mediante dos técnicas que permiten controlar el posicionamiento de las nanopartículas: síntesis (cristalización) interfacial de MOF y aplicación de la técnica de Langmuir-Schaefer.

La síntesis (cristalización) interfacial de MOF se basa en el mismo principio que la polimerización interfacial (IP): la reacción de dos reactivos en la interfase de dos disolventes inmiscibles, en concreto, de la sal metálica disuelta en agua con el ligando orgánico disuelto en octanol. Mediante esta técnica, se consiguieron sintetizar capas de dos MOF sobre el soporte de P84®: HKUST-1 y ZIF-93. A continuación, se sinterizó sobre la capa de MOF la capa selectiva de PA por polimerización interfacial (PA/HKUST-1 y PA/ZIF-93 BTFC (membranas compuestas bicapa de película delgada, en inglés “bilayered thin film composite”). Estas membranas se aplicaron a la eliminación de microcontaminantes emergentes presentes en agua, un problema con efectos negativos no solo sobre el medio ambiente, sino también sobre la salud animal y humana. En particular, se estudió la eliminación de dos fármacos: diclofenaco y naproxeno. A modo de comparación, también se utilizaron para dicho fin membranas TFC y TFN usando como relleno HKUST-1 y ZIF-93. Las membranas con las que se obtuvieron los flujos más elevados, con rechazos por encima del 98 % para ambos fármacos, fueron las sintetizadas siguiendo la metodología de síntesis interfacial. La mejora más importante se obtuvo con la membrana PA/HKUST-1 BTFC con un flujo de $33.1 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ en la nanofiltración de diclofenaco, y de $24.9 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ en la de naproxeno, correspondiente a un flujo 4.9 veces mayor respecto a la membrana TFC para el diclofenaco y 3.6 veces en el caso del naproxeno. La caracterización realizada indicó que estas mejoras de permeación están relacionadas con el espesor de la capa final, la porosidad del MOF, la hidrofilicidad de la membrana y la rugosidad de la misma. Además, se comprobó la estabilidad de esta membrana y la de la membrana TFC sometiendo a ambas a tres ciclos consecutivos de nanofiltración de diclofenaco en agua. La mayor hidrofilicidad de la membrana PA/HKUST-1 le proporciona propiedades anti-ensuciamiento, lo que se traduce en una menor disminución de flujo por ensuciamiento entre ciclo y ciclo en comparación con la membrana TFC.

En el caso de la técnica Langmuir-Schaefer, reportada por primera vez con este trabajo para la fabricación de membranas compuestas para nanofiltración, primero se genera una monocapa de las nanopartículas de interés, en este caso del MOF MIL-101(Cr), sobre una superficie líquida. Posteriormente esta se deposita por

mecanismos de quimi o fisisorción, sobre el soporte polimérico. Una vez que se corroboró la correcta deposición de una monocapa de MIL-101(Cr) sobre el soporte mediante diferentes técnicas de caracterización, se sintetizó sobre ella una capa selectiva de PA. La membrana obtenida se aplicó a la nanofiltración de dos disoluciones diferentes: SY y RB en metanol. Con ambos colorantes, se produjo un aumento de flujo al usar estas membranas en comparación con la membrana TFC, pasando de 7.5 a 10.1 L·m⁻²·h⁻¹·bar⁻¹ con SY y de 6 a 9.5 L·m⁻²·h⁻¹·bar⁻¹ con RB. Esta mejora es debida al tamaño de poro del MIL-101(Cr), su hidrofilicidad y a la formación de una monocapa de MOF sin presencia de aglomerados.

En conclusión, se han establecido procesos de preparación de membranas más respetuosos con el medio ambiente y progresado con novedosas membranas nanocompuestas de película delgada basadas en MOF o en derivados del grafeno que han sido más eficientes en la nanofiltración de disolventes orgánicos y disoluciones acuosas con fármacos.

*Soy de las que piensan que la ciencia
tiene una gran belleza. Un científico en
su laboratorio no es sólo un técnico,
también es un niño colocado ante
fenómenos naturales que lo impresionan
como un cuento de hadas.*

Marie Curie



Índice

RESUMEN	v
1.-Contexto, objetivos y estructuración de la memoria.....	3
1.1.- Contexto Científico.....	5
1.2.-Objetivos	7
1.3.-Estructuración de la memoria.....	9
2.-Introducción	13
2.1.-Materiales metal-orgánicos porosos (MOF)	13
2.1.1.-Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIF)	15
2.1.2.-MIL-n (Materiaux de l'Institut Lavoisier-n)	17
2.1.3.- UiO-66 (University of Oslo-66)	19
2.1.4.- HKUST-1 (Hong Kong University of Science and Technology-1)	20
2.2.- Grafeno, óxido de grafeno (GO) y derivados	20
2.3.- Tecnología de membranas	22
2.3.1.- Mecanismos de transporte en procesos de separación de membrana.....	24
2.3.2.- Nanofiltración	25
3.-Procedimiento experimental.....	37
3.1.-Síntesis de materiales	37
3.1.1.-Síntesis de MOF	37
3.1.2.-Síntesis de rGO-ODA	38
3.2.-Preparación de membranas.....	39
3.2.1.-Preparación del soporte.....	39
3.2.2.-Síntesis de membranas de película delgada (TFC y TFN).....	40
3.2.3.-Síntesis de membranas PA/MOF	41
3.2.4.-Síntesis de membranas mediante Langmuir-Schaefer	42
3.2.5.-Postratamiento de las membranas.....	44
3.3.-Caracterización de los materiales	44
3.3.1.-Técnicas de caracterización	44
3.3.2.-Nanofiltración	51
4.-Greener processes in the preparation of thin film nanocomposite membranes with diverse pore size-MOFs for organic solvent nanofiltration	57
4.1.-MOFs characterization.....	59

4.2.-Comparison of TFC membranes post-treated using DMF and DMSO	61
4.3.-Characterization of TFN membranes	64
4.4.-TFN membrane performance	71
5.-GO-based thin film nanocomposite membranes for organic solvent nanofiltration.....	79
5.1.-Characterization of rGO-ODA	80
5.2.-Membrane Characterization.....	83
5.3.-Membrane performance	86
6.-Polyamide/MOF bilayered thin film composite membranes for the removal of pharmaceutical compounds from water	93
6.1.-Characterization of the MOF particles for TFN membranes.....	94
6.2.-Membrane characterization	95
6.3.-Results of Diclofenac and Naproxen aqueous solution nanofiltration	99
6.5.-Stability of Polyamide/HKUST-1 membrane.....	103
7.-Thin film nanocomposite membrane with the minimum amount of MOF by the Langmuir-Schaefer technique for nanofiltration	107
7.1.-Characterization of LS-TFN membranes	110
7.2.-OSN results.....	117
8.-Summary and conclusions.....	121
8.1.-Summary	122
8.2.-Conclusions	125
8.2.1.-Greener Processes in the Preparation of Thin Film Nanocomposite Membranes with Diverse Metal-Organic Frameworks for Organic Solvent Nanofiltration.....	126
8.2.2.-GO-based Thin Film Nanocomposite Membranes for Organic Solvent Nanofiltration	127
8.2.3.-Polyamide/MOF Bilayered Thin Film Composite Membranes for the Removal of Pharmaceutical Compounds from Water	127
8.2.4.-Thin Film Nanocomposite Membrane with the Minimum Amount of MOF by the Langmuir-Schaefer Technique for Nanofiltration	128
9.-Conclusiones	133
9.1.-Procesos más ecológicos en la preparación de membranas nanocompuestas de película delgada con diferentes MOF para la nanofiltración de disolventes orgánicos.....	133
9.2.-Membranas nanocompuestas de película delgada basadas en derivados del grafeno para la nanofiltración de disolventes orgánicos	134
9.3.-Membranas compuestas de película delgada bicapa PA/MOF para la eliminación de fármacos en agua	134

9.4.-Membranas nanocompuestas de película delgada para nanofiltración, fabricadas mediante la técnica de Langmuir-Schaefer con la mínima cantidad de MOF	135
10.-Bibliografía.....	138
Glosario	161

Contexto, objetivos y estructuración de la memoria

1.1.-CONTEXTO CIENTÍFICO

1.2.-OBJETIVOS

1.3.-ESTRUCTURACIÓN DE LA MEMORIA



1.-Contexto, objetivos y estructuración de la memoria.

Esta tesis doctoral titulada “Desarrollo de membranas nanocompuestas de película delgada basadas en materiales metal-orgánicos porosos y grafeno para su aplicación en nanofiltración”, se ha llevado a cabo en el grupo de investigación CREG (Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores) que forma parte del Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente (IQTMA) y del Instituto Universitario de Investigación en Nanociencia de Aragón (INA, Universidad de Zaragoza) e Instituto de Ciencias Materiales de Aragón (ICMA, Universidad de Zaragoza-Centro Superior de Investigaciones Científicas).

Desde principios de los años 90, el grupo CREG se ha dedicado al desarrollo y modificación de materiales porosos nanoestructurados (sílices, zeolitas, titanosilicatos y MOF) para su aplicación en diversos campos como: separación de gases, reactores de membrana, pervaporación, catálisis heterogénea, encapsulación y liberación controlada de aditivos y nanofiltración.

Desde 2005, el grupo ha centrado su investigación sobre membranas en el desarrollo y aplicación de las denominadas membranas híbridas utilizando primero como relleno materiales inorgánicos y en los últimos años MOF. Dichas investigaciones han dado como resultado las siguientes tesis doctorales, todas ellas codirigidas por los Dres. Carlos Téllez y Joaquín Coronas:

- “Desarrollo de materiales laminares porosos para la preparación de membranas híbridas”. Patricia Gorgojo (2010).
- “Membranas híbridas polímero-material nanoestructurado poroso para la separación de mezclas gaseosas”. Beatriz Zornoza (2011).
- “Síntesis y aplicación de titanosilicatos y estañosilicatos laminares y deslaminados”. César Rubio (2012).
- “Estudio estructural de materiales laminares y su aplicación en membranas mixtas material laminar-polímero”. Alejandro Galve (2013).
- “Nanocomposite materials for membrane separations processes”. Daniel Sieffert (2013).
- “Síntesis de materiales nanoestructurados porosos en presencia de cafeína con aplicación a la liberación controlada”. Nuria Liédana (2014).
- “Nuevas estrategias de síntesis de MOFs y su aplicación como relleno en membranas poliméricas para separación de gases”. Beatriz Seoane (2014).
- “Materiales laminares y porosos para su aplicación al desarrollo sostenible”. Sonia Castarlenas (2014).
- “Desarrollo de materiales nanoestructurados porosos para su aplicación en procesos de separación mediante membranas híbridas de matriz polimérica”. Sara Sorribas (2014).
- “Modelling study of vanadium bases alloys and crystalline porous materials for gas separation membranes”. Jenny Evtimova (2016)

- “Membranas continuas y soportadas de MOF para separación de mezclas gaseosas”. Fernando Cacho (2017).
- “Polímeros de coordinación: Transformaciones cristalinas y separación de gases mediante membranas”. Adelaida Perea (2017).
- “Synthesis and characterization of polyimide-based mixed matrix membranes for CO₂/CH₄ separation”. Zamidi Ahmad (2018).

La novedad en esta tesis radica en que la aplicación de las membranas desarrolladas es en exclusiva la nanofiltración. Aunque la síntesis de membranas de película delgada para su uso en nanofiltración ya ha sido llevada a cabo en otra tesis del grupo, esta es la primera vez que se utiliza un derivado del óxido de grafeno como relleno o carga de las membranas. Además, se ha llevado a cabo también la síntesis de capas continuas de MOF sobre soportes poliméricos (ya utilizada en otra tesis con muy buenos resultados en la separación de gases) para su aplicación en la nanofiltración de disoluciones acuosas.

La realización de esta tesis ha sido posible gracias a la “Ayuda para contratos predoctorales para la formación de doctores 2014” del Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades así como a los siguientes proyectos, a los que se agradece su financiación:

- “Grupo de Investigación en Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores (CREG)” (Diputación General de Aragón y Fondo Social Europeo).
- “Desarrollo y aplicación de materiales porosos con armazón organometálico (MOFs)” (MAT2010-15870 del Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO)).
- “Innovaciones en MOFs para aplicaciones energética y medioambientalmente eficientes: nanofiltración y catálisis en biorefinerías” (MAT2013-40556-R del MINECO).
- “Avances en membranas de fibra hueca basadas en MOFs y grafeno enfocadas a procesos eficientes” (MAT2016-77290-R del MINECO y del Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER)).

Para la obtención de la Tesis con Menció Internacional a la que se opta con la presentación de esta tesis, y según la normativa de la Universidad de Zaragoza, es necesario realizar una estancia internacional de al menos tres meses de duración. Con el objetivo de mejorar además la calidad de esta tesis, se llevó a cabo una estancia de tres meses y medio (desde el 1 de septiembre hasta el 15 de diciembre de 2016) en “The University of Manchester” en la “School of Chemical Engineering & Analytical Science” y bajo la supervisión de la Dra. Patricia Gorgojo. Esta estancia fue financiada por el Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades a través de las “Ayudas a la movilidad predoctoral para la realización de estancias breves en centros de I+D”

Los resultados presentados detalladamente en esta memoria han dado lugar a las siguientes publicaciones que corresponden a los capítulos 4, 6 y 7, respectivamente:

1.-L. Paseta, M. Navarro, J. Coronas, C. Téllez, "Greener Processes in the Preparation of Thin Film Nanocomposite Membranes with Diverse Metal-Organic Frameworks for Organic Solvent Nanofiltration", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2019**, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.04.057>

2.-L. Paseta, D. Antorán, J. Coronas, C. Téllez, "Polyamide/Metal-Organic Framework Bilayered Thin Film Composite Membranes for the Removal of Pharmaceutical Compounds from Water", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2019**, 58, 4222-4230. DOI: [10.1021/acs.iecr.8b06017](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b06017)

3.-M. Navarro, J. Benito, L. Paseta, I. Gascón, J. Coronas, C. Téllez, "Thin Film Nanocomposite Membrane with the Minimum Amount of MOF by the Langmuir-Schaefer Technique for Nanofiltration", *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2018**, 10, 1278-1287. DOI: [10.1021/acsami.7b17477](https://doi.org/10.1021/acsami.7b17477)

Asimismo, los resultados del capítulo 5 está en preparación para su publicación:

1.-L. Paseta, J. M. Luque-Alled, P. Gorgojo, J. Coronas, C. Téllez, "GO-based Thin Film Nanocomposite Membranes for Organic Solvent Nanofiltration".

Finalmente se debe indicar que, aunque no está incluido de forma explícita en esta memoria, la doctoranda ha realizado investigaciones relacionadas con las membranas compuestas y nanocompuestas de poliamida que han dado lugar a las dos siguientes publicaciones:

1.-J. Sánchez-Laínez, L. Paseta, M. Navarro, B. Zornoza, C. Téllez, J. Coronas, "Ultrapervious Thin Film ZIF-8/Polyamide Membrane for H₂/CO₂ Separation at High Temperature without Using Sweep Gas", *Advanced Materials Interfaces*, **2018**, 5, 1800647. DOI: <https://doi.org/10.1002/admi.201800647>

2.-L. Sarango, L. Paseta, M. Navarro, B. Zornoza, J. Coronas, "Controlled Deposition of MOFs by Dip-Coating in Thin Film Nanocomposite Membranes for Organic Solvent Nanofiltration", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2018**, 59, 8-16. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.09.053>

1.1.- Contexto Científico

La tecnología de membranas es una herramienta eficaz en la estrategia de implementación de la intensificación de procesos, cuyo objetivo es conseguir un crecimiento industrial sostenible a través de la reducción de los costes de producción, tamaño de equipos, energía consumida y generación de residuos.¹ El desarrollo por Loeb y Sourirajan de las primeras membranas asimétricas en los años 60,² la aparición de las membranas compuestas de película delgada de la mano de Cadotte,³ así como los avances en el empaquetado de membranas para conseguir altas relaciones área-volumen, permitieron que en los años 80 esta

tecnología se implantase en numerosos procesos industriales para diversas aplicaciones: microfiltración, electrodiálisis, ultrafiltración y ósmosis inversa, entre otros más destacables.⁴ Desde entonces, la tecnología de membrana se ha convertido en un proceso clave en la separación tanto de gases como de líquidos gracias a las ventajas que ofrece frente a otros procesos de separación tradicionales como la destilación, la absorción o la extracción.⁵

Dentro de estos procesos de tecnología de membrana se encuentra la nanofiltración, caracterizada por discriminar moléculas de entre 200 a 1000 Da de una disolución a través de la aplicación de presiones entre los 5 y los 40 bar. La nanofiltración se ha utilizado ampliamente en el tratamiento de disoluciones acuosas, convirtiéndose en un sustituto de la ósmosis inversa gracias a que se requieren menores presiones de operación para obtener un rendimiento similar.⁶ Además, el desarrollo de membranas más estables a disolventes orgánicos ha permitido su uso en disoluciones no acuosas, abriendo un amplio campo de aplicaciones en la industria química. Este nuevo tipo de nanofiltración acuñado como “OSN”, de sus siglas en inglés “organic solvent nanofiltration”, ofrece la ventaja de poder llevar a cabo la separación con una menor necesidad de energía, frente a otros procesos de separación como la destilación, y su carácter compacto y modular, que permite su integración en sistemas híbridos, su instalación en un proceso continuo y su escalado de forma sencilla.⁷

Las membranas más utilizadas en nanofiltración son las conocidas como tipo “thin film composite” (TFC), cuya estructura en capas (soporte y película delgada selectiva) ofrece la ventaja de optimizar de manera independiente cada una de ellas con el objetivo de maximizar el rendimiento de la membrana.³ Una de las técnicas para mejorar este rendimiento, es la introducción de nanopartículas en la capa selectiva, ampliamente utilizada tanto para la nanofiltración de disoluciones acuosas⁸ como de disolventes orgánicos.⁹⁻¹⁰ En esta tesis, se ha estudiado la introducción de un material basado en el grafeno: el rGO-ODA (en este caso en colaboración con el grupo de la Dra. Patricia Gorgojo de The University of Manchester, arriba mencionada) y diferentes sólidos porosos pertenecientes a la familia de los compuestos metal-orgánicos (MOF) para su aplicación en la nanofiltración de disolventes orgánicos. Además, se han desarrollado membranas tipo TFC en las que antes de la síntesis de la película delgada selectiva, se ha sintetizado una capa de MOF por síntesis interfacial para su aplicación en la eliminación de fármacos en agua. Por último, en colaboración con el Dr. Ignacio Gascón del grupo de investigación *Platon* de la Universidad de Zaragoza, se sintetizaron membranas mediante la aplicación de la técnica Langmuir-Schaefer con el objetivo de depositar una monocapa de nanopartículas de MOF sobre el soporte polimérico antes de la síntesis de la película delgada selectiva para su posterior aplicación OSN.

Los MOF, son materiales porosos híbridos formados por iones o clústeres metálicos que se coordinan con ligandos orgánicos para formar redes cristalinas

uni-, di- o tridimensionales.¹¹ Debido a sus características como son su elevada área superficial o la flexibilidad en cuanto a su síntesis que permite modificar por ejemplo su hidrofobicidad o su tamaño de poro cambiando el ligando orgánico, son materiales con un alto interés en la fabricación de membranas “thin film nanocomposite” (TFN), habiendo mostrado importantes mejoras en el rendimiento de las mismas en su aplicación a procesos de nanofiltración.^{9,12} Al igual que los MOF, otro material que ha despertado gran interés en su aplicación como relleno en las membranas TFN es el óxido de grafeno (GO),¹³ material consistente en una monocapa de átomos de carbono funcionalizados con diferentes grupos oxigenados unidos formando una estructura de panal de abeja.¹⁴

Aunque como se ha comentado anteriormente, tanto las membranas TFC como las TFN ofrecen ventajas frente a otros procesos de separación, medioambientalmente hablando poseen una desventaja: los disolventes en los que suele ser soluble el polímero utilizado como soporte polimérico son muy tóxicos (dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida (DMAc) o N-metilpirrolidona (NMP)).¹⁵ Además, el disolvente usado normalmente como agente activante en este tipo de membranas es DMF. Por ello, en esta tesis se ha sustituido tanto en la disolución precursora (para el “casting”) como en los postratamientos de activación la DMF por un disolvente menos tóxico¹⁶ como es el dimetilsulfoxido (DMSO) en la preparación de membranas TFC y TFN.

1.2.-Objetivos

Atendiendo a todo lo anterior, la finalidad de esta tesis es la fabricación de membranas compuestas de película delgada mejoradas mediante la introducción de rGO-ODA y de MOFs. Estas membranas encuentran aplicación en la nanofiltración de disoluciones acuosas y no acuosas utilizando como disolvente tanto en la disolución de “casting” como en los procesos de activación un disolvente menos tóxico como es el DMSO. Para la consecución de dicho propósito, se definen los siguientes objetivos parciales:

- Comprobar la intercambiabilidad de la DMF por el DMSO en la fabricación de membranas TFC y TFN (usando en este caso un MOF modelo), tanto en la disolución de casting como en los postratamientos de activación.
- Preparación de membranas TFN para su aplicación en la nanofiltración de disolventes orgánicos utilizando como rellenos ZIF-8, ZIF-93 y UiO-66.
- Fabricación de membranas TFN utilizando como relleno rGO-ODA y estudio de la influencia del porcentaje de relleno añadido en el rendimiento de la membrana.
- Estudio de la síntesis de capas continuas de los MOF ZIF-93 y HKUST-1 sobre el soporte polimérico mediante síntesis interfacial y posterior fabricación de la película delgada selectiva mediante polimerización interfacial (membranas PA/MOF BTFC).

- Aplicación de las membranas de capa continua de MOF a la nanofiltración de disoluciones de fármacos en agua y estudio de su estabilidad.
- Aplicación de la técnica de Langmuir-Schaefer (LS) para la preparación de monocapas de MIL-101 (Cr) sobre el soporte polimérico y posterior síntesis de la película delgada selectiva mediante polimerización interfacial (membranas LS-TFN).
- Aplicación de las membranas sintetizadas mediante la técnica de Langmuir-Schaefer en la nanofiltración de disolventes orgánicos.
- Caracterización de los materiales en polvo y de las membranas sintetizadas mediante diversas técnicas: análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopia por transformada de Fourier-reflectancia total atenuada (FTIR-ATR), espectroscopia Raman, microscopía electrónica de barrido y de transmisión (SEM y TEM), espectroscopia fotoelectrónica emitida por rayos X (XPS), difracción de rayos X (XRD), ángulo de contacto, microscopía de fuerza atómica (AFM) y adsorción/desorción de gases.

En la Figura 1.1 aparece un esquema del trabajo realizado en esta tesis doctoral que engloba tanto la síntesis de los materiales sólidos como la preparación de membranas utilizando dichos materiales como relleno para mejorar sus propiedades de separación.

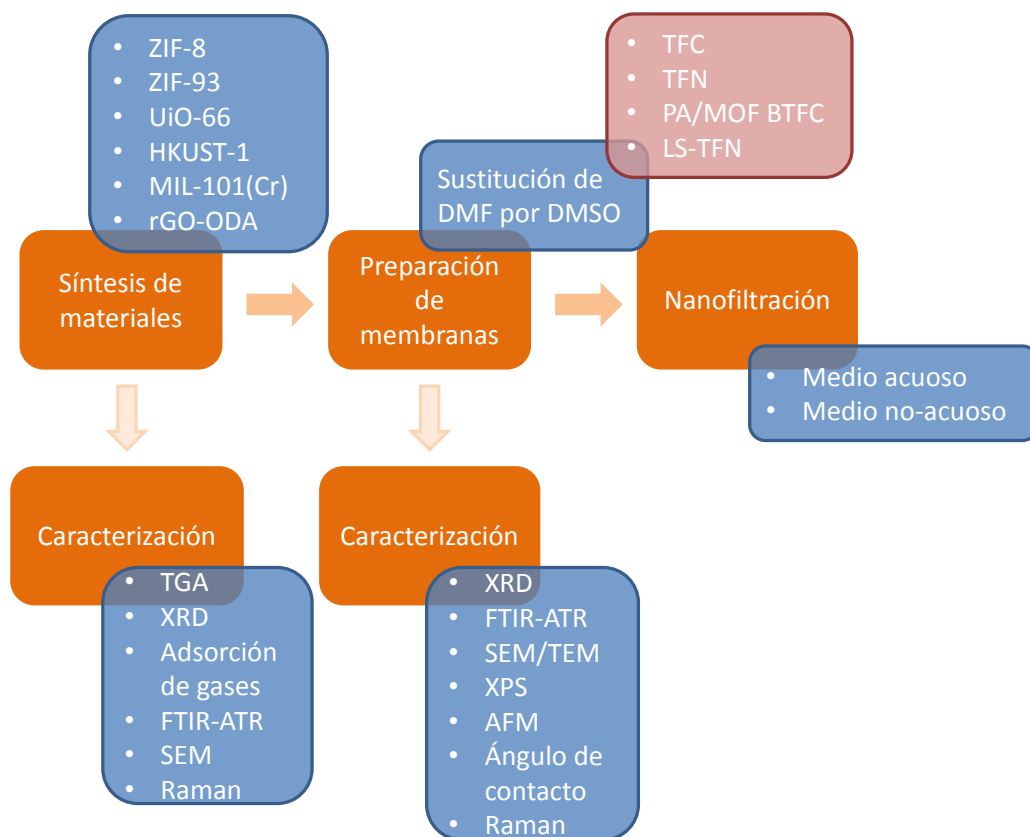


Figura 1.1: Esquema del trabajo realizado en esta tesis.

1.3.-Estructuración de la memoria

La memoria de la tesis consta, a parte del presente **capítulo 1** “Contexto, objetivos y estructuración de la memoria”, de los detallados a continuación:

- En el **capítulo 2, “Introducción”**, se hace una revisión de los MOF, del óxido de grafeno y de la tecnología de membranas. En el primer apartado, se hace una pequeña introducción sobre los materiales porosos para explicar más en concreto qué son los MOF y describir los utilizados en este trabajo. A continuación, se introducen el grafeno y el óxido de grafeno y sus derivados. Por último, en cuanto a la tecnología de membranas, se detallan los fundamentos de los procesos de separación, más en concreto aquellos relacionados con la nanofiltración. Además, se hace una revisión sobre el uso de nanopartículas en la fabricación de membranas híbridas.
- En el **capítulo 3, “Procedimiento experimental”**, se detalla la síntesis de los MOF y el rGO-ODA utilizados en esta tesis, así como el procedimiento de preparación de los soportes poliméricos y la posterior fabricación de las membranas. Además, se describe el sistema utilizado para llevar a cabo la nanofiltración y las técnicas empleadas para caracterizar los materiales y membranas sintetizados.
- En los **capítulos 4, 5, 6 y 7** se exponen y discuten los resultados obtenidos. En el **capítulo 4** se muestran los resultados referentes al estudio de intercambiabilidad del DMF por DMSO en la preparación de soportes poliméricos y activación de membranas TFC y TFN. Dicho estudio se realiza atendiendo tanto a las propiedades de las membranas como a su rendimiento en OSN. También se muestran los resultados obtenidos al utilizar como rellenos de las membranas TFN los MOF ZIF-8, ZIF-93 y UiO-66. El **capítulo 5** se centra en la preparación de membranas TFN usando como relleno rGO-ODA para su aplicación en nanofiltración. Los **capítulos 6 y 7** se centran en la preparación de membranas para su aplicación en nanofiltración en las que el MOF se incorpora a la misma como una capa sobre el soporte polimérico antes de la síntesis de la película delgada de poliamida. En el **capítulo 6** esta capa se sintetiza mediante el método de síntesis interfacial y en el **capítulo 7** mediante la técnica de Langmuir-Schaefer. Estos 4 capítulos y el siguiente (es decir, del 4 al 8) se encuentran redactados en inglés, de acuerdo a la normativa de la Universidad de Zaragoza para optar al título de Doctor con Mención Internacional.
- En los **capítulos 8 y 9, “Summary and conclusions” y “Conclusiones”**, respectivamente, se presentan un resumen de la tesis y sus conclusiones.
- El **capítulo 10** contiene la bibliografía consultada a lo largo de estos años de trabajo y, en particular, en la redacción de esta memoria, y que se ha citado convenientemente en cada capítulo. Por último, un glosario que

recopila la nomenclatura y las abreviaturas empleadas a lo largo de la tesis.

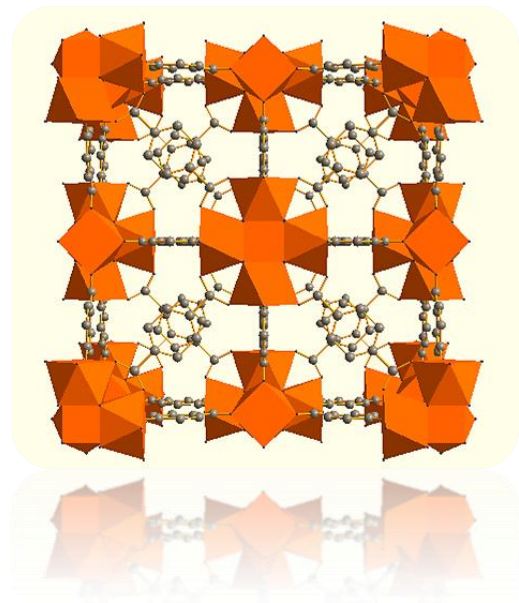
2

Introducción

2.1.-MATERIALES METAL-ORGÁNICOS POROSOS (MOF)

2.2.-GRAFENO, ÓXIDO DE GRAFENO (GO) Y DERIVADOS

2.3.- TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS



2.-Introducción

2.1.-Materiales metal-orgánicos porosos (MOF)

Los sólidos porosos despiertan un gran interés científico gracias a que sus excepcionales propiedades, superficie específica y volumen de poros los convierte en materiales muy interesantes en diversas aplicaciones como la catálisis,¹⁷ la encapsulación,¹⁸ la adsorción¹⁹ o la separación,²⁰ entre otras.²¹

Dentro de estos sólidos se encuentran englobados los MOF de sus siglas en inglés “metal-organic frameworks”. Los MOF, son materiales porosos híbridos formados por la coordinación de iones o clústeres metálicos con ligandos orgánicos para formar redes cristalinas uni-, bi- o tridimensionales,¹¹ también conocidos como “polímeros de coordinación”.²² Estos materiales fueron redescubiertos por Yaghi y cols.²³ en los años 90 siendo el MOF-5 uno de los MOF más destacados. Este MOF, sintetizado por primera vez por Li y cols.²⁴ en 1999, está formado por la unión del metal Zn coordinado tetraédricamente con los átomos de oxígeno del ligando 1,4-benzenodicarboxilato (BDC) (Figura 2.1a) y su fórmula es $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3$.

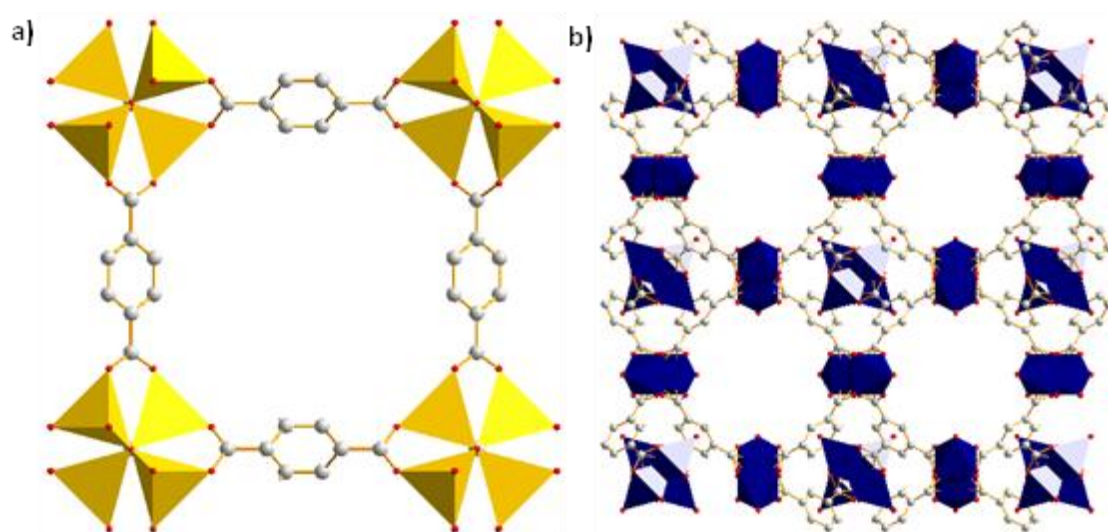


Figura 2.1: Estructuras cristalinas del **a)** MOF-5 y **b)** HKUST-1, representadas con el software “Diamond” a partir del correspondiente archivo CIF.²⁴⁻²⁵ Los poliedros representan los clústeres metálicos de Zn (amarillo) y Cu (azul) mientras que en rojo y en gris se representan los átomos de oxígeno y carbono, respectivamente. Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad.

Ese mismo año, Chui y cols.²⁵ sintetizaron otro de los MOF más estudiados hasta la fecha, el HKUST-1 (Hong Kong University of Science and Technology-1), de fórmula $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$, formado por la unión de dímeros de cobre con los átomos de oxígeno del ligando 1,3,5-benzenotricarboxilato (BTC) (Figura 2.1b). Posteriormente, en 2002, el grupo de Férey²⁶ reportó la síntesis de una nueva familia de MOF basados en la unión de cationes trivalentes con ligandos tipo carboxilato denominados MIL-n (Materiaux de l’Institut Lavoisier). Dentro de esta familia se podrían destacar el MIL-53,²⁷ MIL-88,²⁸ MIL-100²⁹ o MIL-101,³⁰ entre

otros. Además, algunos MOF de esta familia como el MIL-53 o el MIL-88, presentan un comportamiento de “respiración” (“breathing”),³¹ consistente en un cambio reversible en los parámetros de celda, sin rotura de enlaces, debido a estímulos externos como la adsorción de moléculas³²⁻³³ o cambios de presión³⁴⁻³⁵ o de temperatura,³⁶⁻³⁷ dando lugar a grandes cambios en el tamaño de poro. Más adelante, en 2006, el grupo de Yaghi presentó una nueva subfamilia de MOF denominada ZIF (de sus siglas en inglés: “Zeolitic Imidazolate Frameworks”) caracterizada por el uso de imidazolatos como ligandos orgánicos y formar estructuras similares a las zeolitas,³⁸ siendo el ZIF-8 uno de los más conocidos y estudiados (ver sección 2.1.1).

Los MOF se caracterizan por poseer grandes volúmenes de poro y las áreas superficiales más altas conocidas hasta la fecha, siendo la superficie específica del DUT-60 con $7839 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ el valor más alto jamás reportado.³⁹ Esto los hace materiales muy interesantes para el almacenamiento de gases como el H_2 o el CH_4 .⁴⁰⁻⁴¹ Además, a diferencia de otros materiales porosos como las zeolitas, los MOF presentan una mayor flexibilidad en cuanto a su diseño al ser posible modificar la funcionalidad química y la forma y el tamaño de poro cambiando la conectividad del ion o clúster metálico y la naturaleza del ligando orgánico. Este “diseño” de los MOF se basa en los principios de la química reticular y fue reportado por primera vez por Yaghi y cols.,⁴² quienes sintetizaron una serie de MOF isoreticulares denominados IRMOF-n (“Isorecticular MOF-n”) basados en la topología del MOF-5 (Figura 2.2a) (que posee una estructura cúbica formada por clústeres octaédricos de Zn unidos por ligandos tereftalato (BDC)). Para dicho fin, utilizaron ligandos orgánicos con distinta funcionalidad y tamaño obteniendo un total de 16 MOF con la misma estructura cúbica del MOF-5 pero con distinto grupo funcional y tamaño de poro (desde 3.8 \AA hasta 28.8 \AA).⁴³ En la Figura 2.2b,c,d se muestran las estructuras del IRMOF-3 (15.8 \AA), IRMOF-8 (17.1 \AA) e IRMOF-16 (28.8 \AA) como ejemplos de distinta funcionalización y tamaño de poro respecto al MOF-5 (12.6 \AA). Este concepto de química reticular ofrece la posibilidad de adaptar el tamaño de poro y las propiedades del mismo según los requerimientos de su futura aplicación.⁴⁴⁻⁴⁵ Además, su carácter híbrido de naturaleza parcialmente orgánica hace que los MOF posean una buena compatibilidad con matrices poliméricas.⁴⁶

Gracias a las propiedades anteriormente citadas, estos materiales son útiles en diversos campos como catálisis,⁴⁷⁻⁴⁸ adsorción,⁴⁹⁻⁵⁰ encapsulación,⁵¹⁻⁵² liberación controlada de fármacos⁵³⁻⁵⁴ o separación y almacenamiento de gases,⁵⁵⁻⁵⁶ entre otras.

A pesar de las ventajas más arriba expuestas, también poseen algunas desventajas en comparación con los sólidos porosos inorgánicos como su baja estabilidad térmica debido a que la parte orgánica se degrada a temperaturas entre los $250\text{-}500 \text{ }^\circ\text{C}$ ⁵⁷ o el hecho de que algunos MOF como el MOF-5 poseen baja estabilidad química frente al agua o vapor de agua perdiendo su estructura

cristalina en presencia de esta.⁵⁸ Además en muchas ocasiones debido a la porosidad del material, quedan retenidas en el interior de los poros moléculas de disolvente o ligando orgánico no reaccionado que es necesario evacuar para obtener el sólido poroso mediante un proceso denominado “activación”.⁵⁹ Esta activación suele llevarse a cabo mediante tratamiento térmico o por intercambio con disolventes más volátiles que el utilizado en la síntesis y/o que permitan la disolución y extracción del ligando.⁶⁰

En los siguientes sub-apartados se describen los MOF con los que se ha trabajado en esta tesis doctoral.

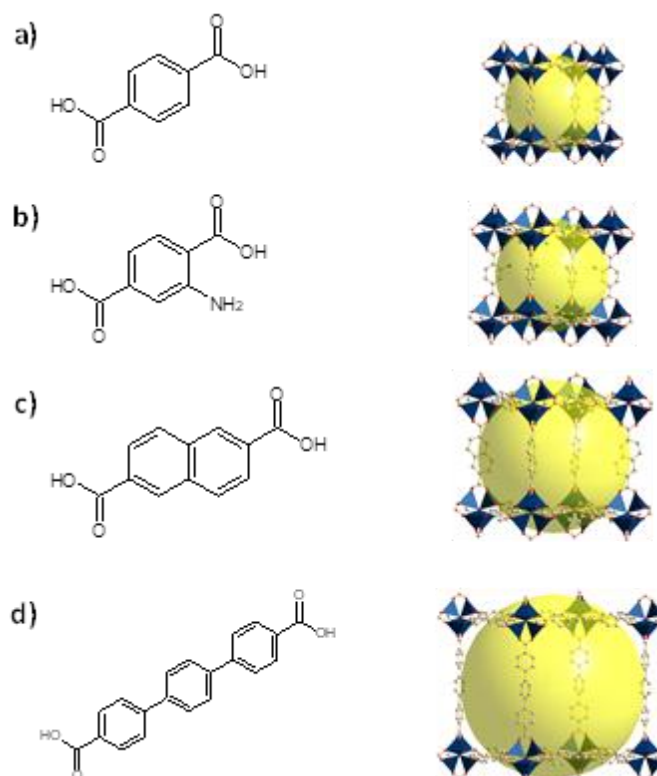


Figura 2.2: Ligando y estructura del MOF-5, IRMOF-3, IRMOF-8 e IRMOF-16 como ejemplos de química reticular. **a)** MOF-5, **b)** IRMOF-3 sintetizado mediante la funcionalización del BDC con un grupo amino, **c)** IRMOF-8 sintetizado mediante el ligando 2,6-naftalendicarboxilato (2,6-NDC) e **d)** IRMOF-16 sintetizado mediante el ligando terfenil dicarboxilato (TPDC). Las estructuras se han dibujado usando el software “Diamond 3.2” a partir del correspondiente archivo CIF.⁴³ Los poliedros representan los clústeres metálicos de Zn (azul) mientras que en rojo y gris se representan los átomos de oxígeno y carbono, respectivamente. El hidrógeno se omite por claridad.

2.1.1.-Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIF)

Los ZIF fueron reportados por primera vez por Huang y cols.⁶¹ en el año 2006, aunque fue el grupo de Yaghi quien en ese mismo año los acuñó con el término ZIF. Estos MOF, de fórmula molecular $M(\text{Im})_2$, están formados por la unión de clústeres metálicos (normalmente obtenidos a partir de $M=\text{Zn}^{2+}$ o Co^{2+}) coordinados tetraédricamente a grupos imidazolato (Im) formando un ángulo de 145° , similar al que forman el silicio y el oxígeno en las zeolitas (Figura 2.3), por lo que poseen tipologías zeolíticas tipo **sod**, **rho**, **cag**, **lta**, entre otras, aunque con tamaños de poro mayores que las zeolitas correspondientes a dicha estructura. Además, esta

característica les confiere una mayor estabilidad térmica que la que cabría esperar atendiendo a su composición.³⁸ Se debe notar que la identidad topológica de las zeolitas se identifica con códigos de tres letras en mayúsculas mientras que en el correspondiente ZIF se expresa mediante tres letras en minúscula.⁶²

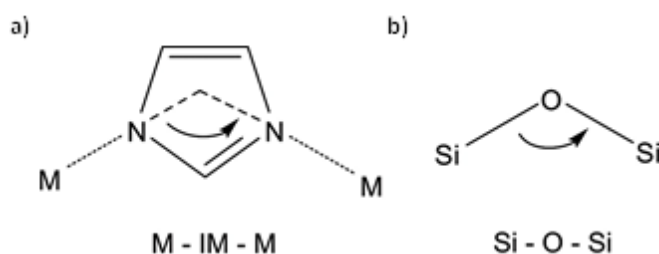


Figura 2.3: Ángulo de enlace entre **a)** el metal y el ligando en los ZIFs y **b)** el oxígeno y el silicio en las zeolitas.³⁸

La aplicación del concepto de química reticular a estos materiales unido a la variedad existente de metales divalentes ha permitido el desarrollo de un gran número de estructuras de ZIF, sobre todo por parte del grupo de Yaghi.^{44,63} Por ejemplo, el ligando 2-metilimidazolato da lugar a dos ZIF con estructura **sod**: el ZIF-8 o el ZIF-67 si el metal es zinc o cobalto, respectivamente.

Gracias a la excepcional estabilidad térmica y química anteriormente citada, su facilidad de síntesis incluso en agua⁶⁴⁻⁶⁵ sumado a las ventajas propias de los MOF como elevada porosidad y flexibilidad estructural, hacen de los ZIF materiales apropiados para diversas aplicaciones: membranas,⁵⁶ encapsulación y liberación controlada de moléculas,⁶⁶ catálisis,⁶⁷⁻⁶⁸ sensores,⁶⁹ entre otras.⁷⁰

La Figura 2.4 muestra la estructura de los dos ZIF estudiados en esta tesis, los cuales se explican más en detalle a continuación.

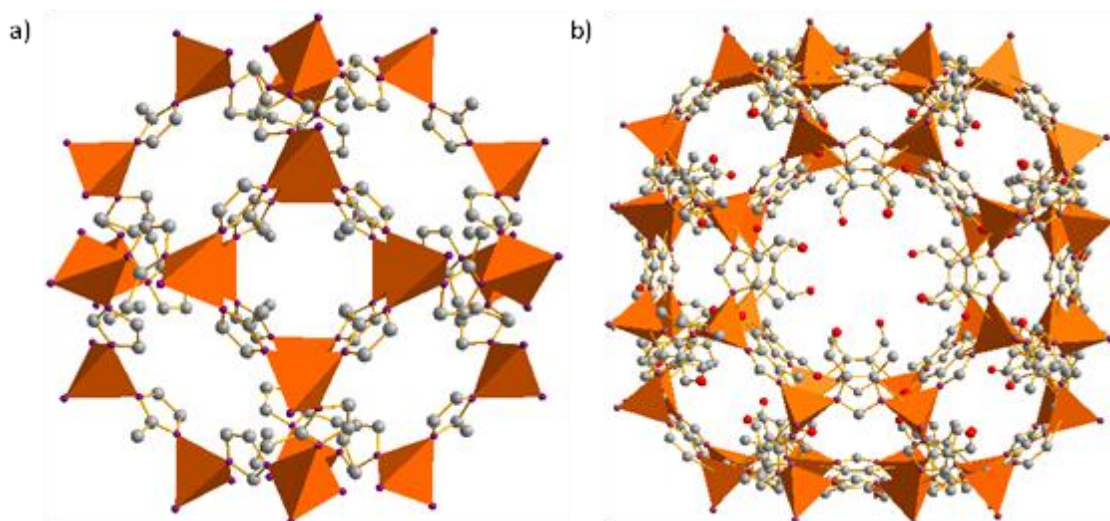


Figura 2.4: Estructura de **a)** ZIF-8 y **b)** ZIF-93, representadas con el software “Diamond” a partir del correspondiente archivo CIF.^{38,63} Los poliedros representan los clústeres metálicos de Zn (naranja) mientras que en rojo, gris y morado se representan los átomos de oxígeno, carbono y nitrógeno, respectivamente. El hidrógeno se omite por claridad.

El **ZIF-8**, de fórmula molecular $Zn(2\text{-metilimidazolato})_2$, fue sintetizado por primera vez por Huang y cols.⁶¹ y a día de hoy es uno de los MOF más estudiados.

Como puede observarse en la Figura 2.4a, está formado por iones de Zn coordinados tetraédricamente a 4 átomos de nitrógeno presentes en las posiciones 1 y 3 de las moléculas de 2-metilimidazolato, dando lugar a la topología zeolítica tipo **sod**. Posee un tamaño de poro de 11.6 Å accesible a través de una apertura de 3.4 Å. Su superficie específica BET está en torno a 1600-1800 m²/g.^{38,71} Además, el ligando orgánico posee libertad para girar un cierto ángulo (lo que se conoce como “gate-opening”), permitiendo la encapsulación de moléculas en el interior de sus poros de mayor tamaño que el de la apertura de poro.⁶⁶

Dentro de las características de este MOF se encuentran su facilidad de síntesis (siendo posible sintetizarlo incluso en agua)⁶⁴ y su elevada estabilidad térmica, (superior a 400 °C) así como química e hidrotermal (no pierde su estructura aun siendo expuesto durante un tiempo prolongado a benceno, metanol o agua hirviendo).³⁸

El **ZIF-93** fue sintetizado por primera vez por el grupo de Yaghi en el año 2010,⁶³ quienes reportaron la síntesis de cinco ZIF isorreticulares con topología zeolítica tipo **rho** (ZIF-25, 71, 93, 96 y 97) utilizando como ligando distintos grupos imidazolato funcionalizados en sus posiciones 4 y 5, en el caso del **ZIF-93**, este ligando es el 4-metilimidazol-5-carbaldehído. Su estructura puede verse en la Figura 2.4b y al igual que el ZIF-8, está formada por iones Zn coordinados tetraédricamente a los átomos de nitrógeno del ligando orgánico.⁶³ Posee un tamaño de poro de 15.8 Å accesible a través de aperturas de 3.7 Å⁷² y una superficie específica BET de unos 860 m²/g.⁶³ Este pequeño tamaño de apertura hace de este MOF interesante para su aplicación en separación, sobre todo en mezclas CO₂/CH₄.⁷³ Además, gracias a su gran volumen de poro (0.46 cm³/g), este MOF se ha estudiado para su aplicación en adsorción de CO₂.^{63,74} A diferencia del ZIF-8, el ZIF-93 puede considerarse como hidrófilo gracias a la interacción del agua con los grupos polares del ligando.

2.1.2.-MIL-n (Materiaux de l’Institut Lavoisier-n)

Esta subfamilia de MOF fue descubierta por el grupo de Férey²⁶ y al igual que los ZIFs, es una de las subfamilias de MOF más conocidas y estudiadas. Estos materiales se basan en cationes trivalentes (Fe³⁺, Cr³⁺, V³⁺, Al³⁺, In³⁺, entre otros) y ligandos tipo carboxilato aromático. Generalmente, el metal presenta coordinación octaédrica y clústeres metálicos unidimensionales como en el MIL-47, MIL-53²⁷ o MIL-68⁷⁵ o tipo trímero como en el MIL-88⁷⁶, MIL-100²⁹ o MIL-101.³⁰

Algunos MOF de esta familia (como el MIL-53 o el MIL-88), se caracterizan por poseer la capacidad de adaptar de forma reversible su volumen de poro a la molécula huésped presente en el mismo a través de un fenómeno denominado “breathing”. Este fenómeno, ha sido ampliamente estudiado en el MIL-53, del cual, dependiendo de la temperatura o de la molécula huésped se distinguen 3 estructuras (Figura 2.5): MIL-53_{as} (“as made”), MIL-53_{lt} (“low temperature”) y MIL-53_{ht} (“high temperature”).⁷⁷ En el caso de las configuraciones “low

temperatura” y “high temperatura”, también se las conoce por las nomenclaturas “narrow pore” y “large pore”, respectivamente.

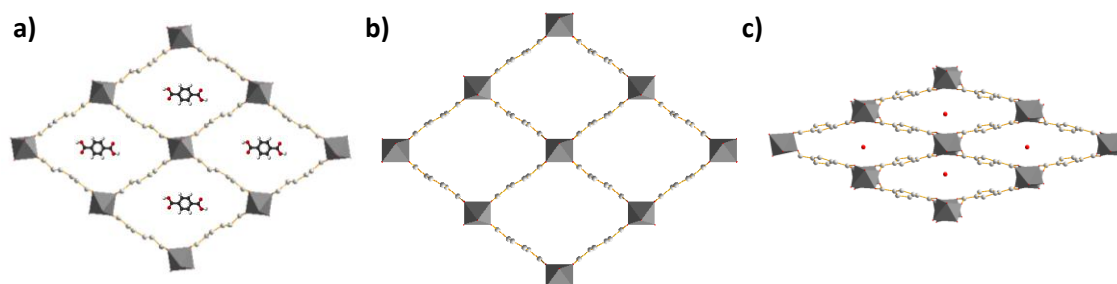


Figura 2.5: Fenómeno “breathing” del MIL-53. **a)** MIL-53_{as}, donde los poros aparecen ocupados por el ligando orgánico **b)** MIL-53_{ht} y **c)** MIL-53_{lt}, con los poros ocupados por moléculas de agua. Adaptada de Loiseau y cols.⁷⁷ con el permiso de John Wiley & Sons. En gris oscuro se representan los poliedros de aluminio y en gris claro y rojo los átomos de carbono y oxígeno, respectivamente. El hidrógeno se omite por claridad.

Otro de los MIL-n más estudiados es el **MIL-101**, el cual se explica más en detalle a continuación puesto que ha sido uno de los MOFs utilizados en esta tesis. Este MOF fue reportado por primera vez por el grupo de Férey³⁰ en 2005 y su fórmula molecular es $M_3O(BDC)_3(H_2O)(OH)$ donde $M = Cr, Fe, V$ o Sc , en concreto, el utilizado en este trabajo ha sido el **MIL-101(Cr)**. Su estructura consiste en trímeros de cromo coordinados octaédricamente con 4 átomos de oxígeno procedentes del dicarboxilato, un μ_3 -oxígeno (átomo de oxígeno conectado a tres centros metálicos) y un átomo de oxígeno perteneciente a una molécula de agua o grupo flúor terminal, dando lugar a dos tipos de cavidades diferentes (Figura 2.6). Una cavidad de 29 Å accesible a través de una ventana pentagonal de 12 Å y otra de 34 Å accesible a través de una apertura hexagonal de 16 Å.



Figura 2.6: Estructura del MIL-101 (Cr) representada con el software “Diamond” a partir del correspondiente archivo CIF.³⁰ En verde los poliedros de cromo y en gris y rojo los átomos de carbono y oxígeno respectivamente. El hidrógeno se omite por claridad.

Este MOF, se caracteriza por tener una elevada superficie específica ($4200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), grandes volúmenes de poro ($2.02 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) y una alta estabilidad química e hidrotermal, por lo que se ha estudiado su aplicación en adsorción de gases como

H₂,⁷⁸ CO₂⁷⁹⁻⁸⁰ o CH₄,⁷⁹ adsorción de vapor de agua⁸¹ o compuestos orgánicos volátiles (COV)⁸² y encapsulación.⁸³ Además, la existencia de centros metálicos insaturados lo hace atractivo en procesos catalíticos.⁸⁴

2.1.3.- UiO-66 (University of Oslo-66)

El **UiO-66**, pertenece a una serie isorreticular de MOF basados en circonio completada por el UiO-67 y el UiO-68, en los que se utiliza como ligando orgánico tereftalato (BDC), 4,4-bifenildicarboxilato (BPDC) y terfenil dicarboxilato (TPDC), respectivamente, y que fue reportada por Cavka y cols. por primera vez en 2008.⁸⁵

La estructura de este MOF, de fórmula $Zr_6O_4(OH)_4(BDC)_6$, consiste en nodos $Zr_6O_4(OH)_4$, en los que cada átomo de circonio está unido a 8 átomos de oxígeno, unidos a su vez entre sí por 12 grupos carboxilato procedentes del BDC, dando como resultado ventanas triangulares de 6 Å que conectan dos tipos de cavidades: octaédricas de 11 Å y tetraédricas de 8 Å (Figura 2.7).

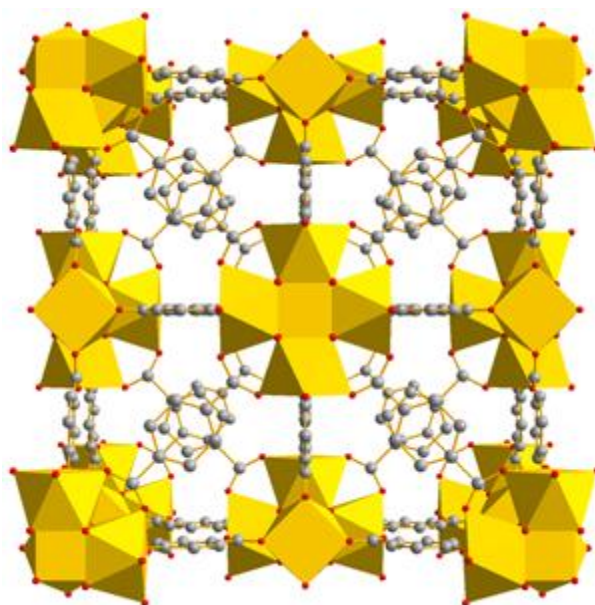


Figura 2.7: Estructura del UiO-66 representada con el software “Diamond” a partir del correspondiente archivo CIF.⁸⁶ En amarillo, gris y rojo los poliedros de circonio, carbono y oxígeno respectivamente. El hidrógeno se omite por claridad.

Esta coordinación de los átomos de circonio hace que la estructura sea muy estable sumado a la propia estabilidad del metal, proporcionan a este MOF una alta estabilidad térmica (hasta 500 °C) así como química, siendo estable tanto en agua hirviendo como en disolventes orgánicos (acetona, dimetilformamida o benceno). Además, presenta una alta resistencia mecánica al mantener la cristalinidad a presiones superiores a 9000 atm.⁸⁵ Estas propiedades lo convierten en un material muy interesante en aplicaciones como la separación o adsorción de gases⁸⁷⁻⁸⁸ o la eliminación de contaminantes en agua.⁸⁹

2.1.4.- HKUST-1 (Hong Kong University of Science and Technology-1)

El **HKUST-1**,²⁵ también conocido como MOF-199,⁹⁰ fue como se ha indicado junto con el MOF-5, uno de los primeros MOF reportados. Sintetizado por primera vez por Chui y cols.²⁵ y de fórmula molecular $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$, su estructura consta de clústeres formados por dímeros de cobre coordinados a 4 grupos carboxilato procedentes del ácido trimésico y completados por dos moléculas de agua (Figura 2.8), dando lugar a una estructura centrada en las caras con poros unidimensionales de 9 Å.

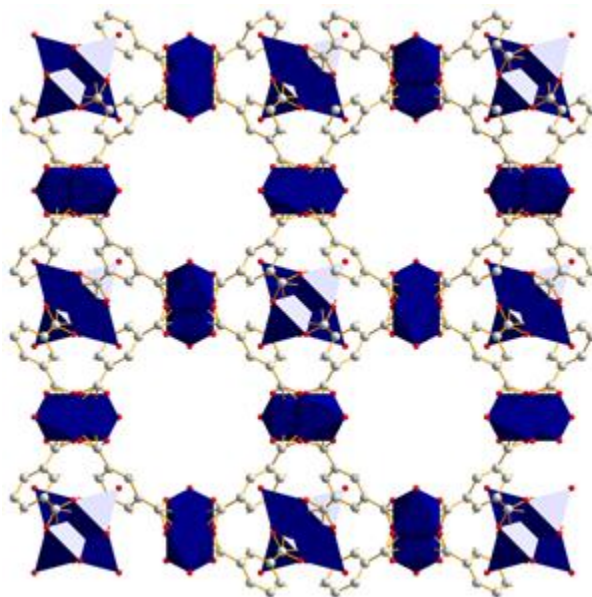


Figura 2.8: Estructura del HKUST-1, representada con el software “Diamond” a partir del correspondiente archivo CIF.²⁵ En azul se representan los poliedros de cobre y gris y rojo los átomos de carbono y oxígeno, respectivamente. El hidrógeno se omite por claridad.

La presencia de moléculas de agua coordinadas al clúster permite que tras un tratamiento térmico se creen centros metálicos insaturados, convirtiéndolo en un sólido muy interesante en procesos catalíticos,⁹¹ como en la oxidación de ácido transferúlico para la obtención de vainilla,⁹² la cianosililación de aldehídos y cetonas⁹³ o la oxidación de CO ⁹⁴ y como catalizador ácido de Lewis.⁹⁵ Además, estos centros metálicos activos Cu^{2+} favorecen la interacción con otras moléculas ofreciendo interesantes propiedades adsorbentes aplicables tanto al almacenamiento de H_2 o CO_2 ⁹⁶ como en la separación de gases.⁴⁶

2.2.- Grafeno, óxido de grafeno (GO) y derivados

Desde su descubrimiento en 2004 por Geim y Novoselov,⁹⁷ el grafeno se ha convertido en uno de los materiales que más interés suscita entre los científicos y la sociedad en general,⁹⁸ gracias a sus excepcionales propiedades como su elevada conductividad eléctrica y térmica o su alta resistencia, elasticidad y dureza.⁹⁹ Este material consiste en la unión de átomos de carbono con hibridación sp^2 dando lugar a una estructura en forma de panal de abeja (Figura 2.9a). Existen tres

métodos para su obtención: crecimiento epitaxial,¹⁰⁰⁻¹⁰¹ exfoliación mecánica^{97,102} o en fase líquida¹⁰³⁻¹⁰⁴ de grafito o reducción de óxido de grafeno.¹⁰⁵⁻¹⁰⁶

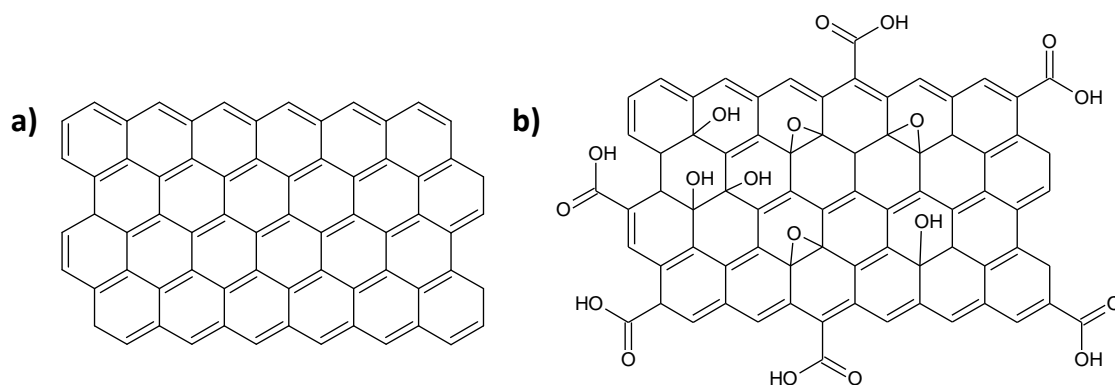


Figura 2.9: Estructura de **a)** grafeno y **b)** óxido de grafeno. Se han dibujado con el software ChemSketch.

El **óxido de grafeno (GO)**, posee una estructura similar a la del grafeno, pero decorada covalentemente por grupos funcionales que contienen oxígeno, principalmente hidroxilos, epóxidos y carboxilos, por lo que presenta tanto carbonos con hibridación sp^2 como sp^3 (Figura 2.9b). Aunque el interés en el estudio de este material es bastante reciente, su historia se remonta al siglo XIX, cuando el químico Brodie¹⁰⁷ obtuvo óxido de grafito mediante el tratamiento de grafito con ácido nítrico y clorato de potasio cuando trataba de descubrir la estructura de este último.

La forma más común de sintetizar óxido de grafeno es mediante el método de Hummers,¹⁰⁸ el cual puede verse en la Figura 2.10.

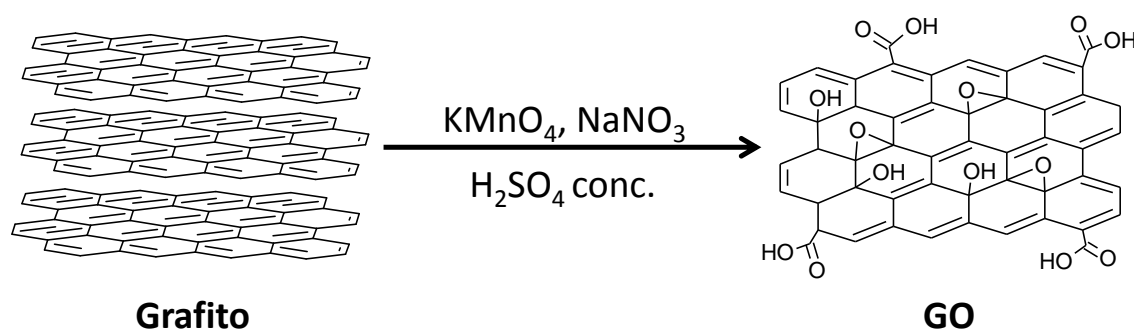


Figura 2.10: Síntesis de GO mediante el método de Hummers.

Este material, a parte de su función como materia prima para la obtención de grafeno, se ha estudiado para su uso en numerosas aplicaciones como sensores,¹⁰⁹ catálisis,¹¹⁰ almacenamiento de energía¹¹¹ o biomedicina.¹¹²

Gracias a la hidrofiliidad de los grupos oxigenados presentes en su estructura, el GO se dispersa bien en agua y en algunos disolventes polares como dimetilformamida o tetrahidrofurano, pero no en disolventes no polares, lo que puede limitar su campo de aplicación.¹¹³ Una de las opciones para mejorar esta dispersabilidad es funcionalizar el GO con alquilaminas¹¹⁴⁻¹¹⁵ y/o reducirlo para obtener el llamado rGO,¹¹⁶ procedimiento ya utilizado por ejemplo para el uso de GO como relleno en la preparación de membranas mixtas.¹¹⁷

2.3.- Tecnología de membranas

Una membrana, se define como una barrera semipermeable capaz de separar selectivamente una corriente de alimentación en dos corrientes de salida: retenido (parte de la alimentación rechazada por la membrana) y permeado (parte de la alimentación que pasa a través de la membrana), gracias a la aplicación de una fuerza impulsora (p. ej: diferencia de potencial eléctrico o un gradiente de presión o concentración) (Figura 2.11).¹¹⁸

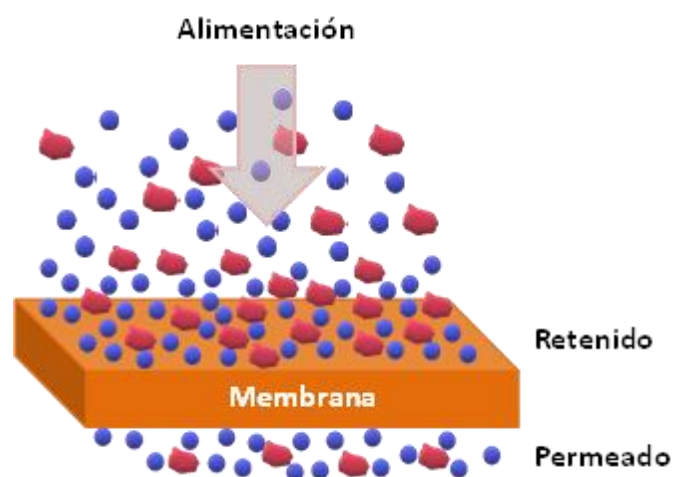


Figura 2.11: Representación del funcionamiento de una membrana. En azul se muestran las moléculas de disolvente y en morado las de soluto.

Las membranas pueden clasificarse de acuerdo a distintos criterios, aunque los más habituales son atendiendo a su naturaleza y a su estructura. En la Figura 2.12 se muestra una clasificación general según dichos criterios.

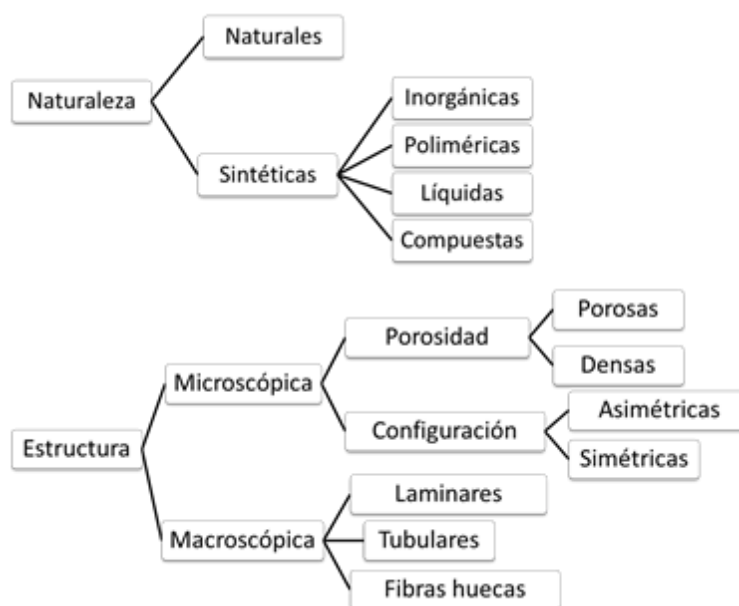


Figura 2.12: Clasificación de los diferentes tipos de membranas atendiendo a su naturaleza y estructura. ¹¹⁸

A nivel industrial, las membranas más utilizadas en cuanto a su naturaleza son las membranas poliméricas debido a su menor precio y mayor facilidad de procesamiento en comparación con las membranas inorgánicas.⁷ En cuanto a su estructura, las membranas que más interés despiertan a nivel industrial, sin olvidar las membranas planas en sus módulos en espiral, son las denominadas fibras huecas gracias a su mayor relación área superficial/volumen que permite maximizar el flujo y minimizar el tamaño de la instalación.¹¹⁹

Otra de las formas de clasificar las membranas es atendiendo a su aplicación. En este caso, se diferencian según se apliquen a fase líquida o gaseosa, a la fuerza impulsora necesaria y/o al diámetro efectivo de las especies a separar.¹²⁰⁻¹²¹ En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se muestra dicha clasificación.

Tabla 2.1: Procesos de separación de membranas. Modificado de Ho y Sirkar.¹²¹

Proceso de separación	Fase	Fuerza impulsora	Tamaño sustancias retenidas	Aplicaciones
Separación de gases	Gas	Concentración	< 1 nm	Purificación de gases
Pervaporación	Líquido/vapor	Concentración	< 1 nm	Deshidratación de disolventes y separación de compuestos orgánicos
Diálisis	Líquido	Concentración	< 2 nm	Separación de micro-solutos y sales de soluciones macromoleculares
Electrodiálisis	Líquido	Potencial eléctrico	< 2 nm	Separación de iones del agua y solutos no iónicos
Electrofiltración	Líquido	Potencial eléctrico	< 1 nm	Separación de especies iónicas
Ósmosis inversa	Líquido	Presión (>40 bar)	0.1-1 nm	Desalinización de agua de mar
Nanofiltración	Líquido	Presión (5-40 bar)	< 2 nm	Separación de compuestos orgánicos pequeños e iones multivalentes

Ultrafiltración	Líquido	Presión (1-5 bar)	2-100 nm	Separación de soluciones macromoleculares
Microfiltración	Líquido	Presión (< 1 bar)	> 100 nm	Clarificación y esterilización de soluciones
Destilación con membranas	Líquido/vapor	Diferencia de presión de vapor	10-100 nm	Separación de H ₂ O de solutos no volátiles

La operación de separación más usada es la destilación, que consume entre el 10% y el 15% de toda la energía producida en el mundo.¹²² Es por esto que es de vital importancia desarrollar nuevos métodos más eficaces de separación. En este sentido, la tecnología de membranas puede jugar un papel muy importante en la reducción del impacto ambiental y los costes de los procesos industriales. De hecho, se la puede considerar una herramienta para implementar la denominada estrategia de intensificación de procesos cuyo objetivo es el diseño y desarrollo de procesos industriales más sostenibles a través de la reducción de costes de producción, tamaño de equipos, energía consumida y generación de residuos.¹ Las ventajas del uso de los procesos de membrana ya han sido corroboradas en campos como la desalinización de agua de mar, en la que este tipo de procesos han demostrado ser hasta 10 veces más eficientes energéticamente que los procesos térmicos.¹²³

2.3.1.- Mecanismos de transporte en procesos de separación de membrana

Como se ha comentado anteriormente, el paso de las moléculas a través de la membrana se debe tanto a las condiciones de presión y temperatura de trabajo, como a la porosidad de la misma y a las propiedades de las moléculas a separar (peso molecular, diámetro cinético y entalpía de adsorción). En las membranas híbridas (que es el tipo de membrana que se ha utilizado en esta tesis), el proceso de separación se explica según dos modelos: el denominado “disolución-difusión” y el de “flujo a través de los poros”. Según el primero de ellos que ocurre en el polímero denso, las moléculas son primero adsorbidas por la membrana, después difunden a través de ellas debido a la existencia de un gradiente (ya sea de presión, concentración o eléctrico) y se desorben en la zona de permeado. La selectividad de este mecanismo viene determinada por dos factores: la solubilidad, es decir, la afinidad entre el polímero y las moléculas a separar; y la difusividad, que viene determinada tanto por el tamaño y la forma de las moléculas a separar como por la movilidad de las cadenas poliméricas.¹²⁴

En el caso del mecanismo de “flujo a través de los poros”, las moléculas son transportadas a través de los poros de la membrana impulsadas por generalmente un gradiente de presión o de concentración. La selectividad de la membrana

habitualmente viene determinada por un fenómeno de exclusión de tamaño, es decir, permearan mayormente a través de la membrana aquellas moléculas cuyo tamaño sea inferior al tamaño de poro de la membrana y/o posean una forma compatible con este.¹²⁵ En ocasiones las interacciones entre la superficie del poro y las moléculas ejercen influencia el flujo a lo largo del poro.

2.3.2- Nanofiltración

La nanofiltración, es un proceso de membrana en fase líquida en el que la separación tiene lugar debido a un gradiente de presión que suele variar entre 5 y 40 bar. Puede ser capaz de retener moléculas en el rango de 1-2 nm.¹²⁶ El término nanofiltración se utilizó por primera vez en 1970, cuando se desarrollaron membranas de ósmosis inversa con las que se obtenían flujos razonables de agua operando a una presión inferior a la necesaria en ósmosis inversa,¹²⁷ si bien no fue hasta 1984 cuando FilmTec Corporation lo acuñó en términos comerciales para describir una nueva línea comercial de membranas con características entre la ósmosis inversa y la ultrafiltración.¹²⁶ La nanofiltración se ha utilizado ampliamente en procesos de tratamiento de aguas, convirtiéndose en una sustituta de la ósmosis inversa gracias a que es necesaria una menor presión de trabajo para obtener un flujo similar con un alto rechazo, lo que se traduce en un menor consumo energético.¹²⁸ Dentro de estos procesos de tratamiento de aguas, la nanofiltración se ha mostrado como una solución para la eliminación de los denominados “microcontaminantes” (dentro de los cuales se engloban algunos de los fármacos que pueden encontrarse en las aguas), cuya eliminación por parte de las plantas depuradoras ha mostrado no ser efectiva al detectarse su presencia en los flujos de salida de estas.¹²⁹⁻¹³⁰

Esta técnica posee un amplio campo de aplicaciones. En la industria alimentaria su uso es muy común. En el sector lácteo, se utiliza por ejemplo para concentrar el suero de la leche (una sustancia muy valorada nutricionalmente) en la fabricación de queso y caseína o para recuperar el ácido láctico de los caldos de fermentación, o en la industria de bebidas alcohólicas, la nanofiltración permite controlar el grado alcohólico en vinos sin modificar su sabor y sin perder los compuestos aromáticos volátiles característicos del vino como sucede en los procesos basados en calor.¹³¹

En el caso de la industria del cuero, la nanofiltración permite la recuperación del cromo (utilizado en forma de sales para tratar las pieles y evitar su putrefacción) para su posterior reutilización,¹³² o en la industria textil (gran consumidora de agua), la eliminación de colorantes de las aguas residuales para la reutilización de la misma y consiguiente disminución de la cantidad de agua demandada por este tipo de industria.¹³³ De hecho, el mercado de las membranas de nanofiltración estaba valorado en 565 millones de \$ en el 2016 y se espera que alcance los 813 millones de \$ en el 2023.¹³⁴

PARÁMETROS QUE DEFINEN EL RENDIMIENTO DE UNA MEMBRANA DE NANOFILTRACIÓN

El rendimiento de una membrana de nanofiltración suele determinarse de acuerdo a dos parámetros: flujo (o caudal) de permeado y rechazo (o selectividad).

El flujo (F) (ecuación 2.1) se define como el volumen de líquido (V, L) que atraviesa la membrana por unidad de área (A, m²) y por unidad de tiempo (t, h). Para facilitar la comparación entre caudales en procesos de separación con membranas llevados a cabo a distinta presión, se define el parámetro permeación (P) (ecuación 2.2), que normaliza el caudal en relación al gradiente de presión aplicada (Δp , bar)

$$F = \frac{V}{A \cdot t} \quad \frac{L}{m^2 \cdot h} \quad (\text{Ecuación 2.1})$$

$$P = \frac{V}{A \cdot t \cdot \Delta p} \quad \frac{L}{m^2 \cdot h \cdot bar} \quad (\text{Ecuación 2.2})$$

El rechazo (R), es una medida de la selectividad de la membrana hacia cierto soluto y se puede calcular de acuerdo a la ecuación 2.3, donde C_p es la concentración de soluto en el permeado y C_R la concentración de soluto en el retenido.

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_R} \cdot 100 \% \quad (\text{Ecuación 2.3})$$

Otro parámetro para expresar la capacidad de separación de una membrana es el corte de peso molecular, MWCO ("molecular weight cut-off"), definido como el peso molecular mínimo con el que se obtiene una retención de al menos un 90%.

2.3.2.1.- Nanofiltración de disolventes orgánicos (OSN)

Como se ha comentado anteriormente, la nanofiltración se ha sido utilizado ampliamente en separaciones en medio acuoso, si bien el desarrollo de membranas más estables a disolventes orgánicos llevado a cabo durante los últimos años, ha despertado el interés para su aplicación en medio no-acuoso, dando lugar a la denominada nanofiltración de disolventes orgánicos u "OSN" de sus siglas en inglés "organic solvent nanofiltration".¹³⁵

Esta tecnología presenta diversas ventajas frente a otros procesos de separación más tradicionales como la destilación, la evaporación o la cristalización. Una de ellas es que la temperatura a la que tiene lugar la separación es menor que en dichos procesos tradicionales, lo que conlleva una menor degradación de los compuestos, minimiza el que se produzcan reacciones paralelas y conlleva un menor consumo energético, lo que se traduce en un ahorro económico. Además, su carácter modular facilita su instalación en un proceso en continuo, formar parte de un sistema híbrido junto a otros procesos (pervaporación, extracción,...) y su escalado.^{7,126}

La nanofiltración de disolventes orgánicos es aplicable a numerosos campos: alimentación, petroquímica, biotecnología, industria farmacéutica, entre otros.^{7,136} Ya se ha implantado en algunos procesos industriales como en el proceso Max-Dewax desarrollado por Exxon Mobile para recuperación de disolventes de desparafinado en el refino de aceites lubricantes,¹³⁷ la recuperación de catalizadores homogéneos en la reacción de hidroformilación de alquenos para la obtención de aldehídos,¹³⁶ o en la industria farmacéutica en la concentración, recuperación y purificación de principios activos farmacéuticos como método alternativo a otros más tradicionales que requieren altas temperaturas, lo que puede causar la degradación del principio activo además de impedir la recuperación del disolvente orgánico.¹³⁸⁻¹³⁹

2.3.2.2.- Ensuciamiento (“fouling”)

Como se ha comentado anteriormente, la nanofiltración (ya sea en medio acuoso o no acuoso) ofrece ventajas frente a otros procesos de separación como la destilación o la evaporación, pero también posee una desventaja importante: el ensuciamiento o “fouling” en inglés. Este ensuciamiento, causado por la deposición de moléculas disueltas o en suspensión sobre la superficie de la membrana e incluso en el interior de sus poros, provoca una disminución del flujo a su través y por lo tanto, una reducción de su vida útil y la necesidad de su limpieza o sustitución de forma regular, incrementando los costes de operación.¹⁴⁰⁻¹⁴¹

Este ensuciamiento, se produce a través de complejas interacciones entre la superficie de la membrana y el soluto disuelto en la alimentación. El grado de este ensuciamiento depende de varios factores, como por ejemplo de las propiedades de la superficie de la membrana (rugosidad, carga, hidrofiliicidad) o del soluto disuelto (solubilidad, difusividad, carga, tamaño),¹⁴² considerándose en el caso de la nanofiltración de moléculas orgánicas (como es el caso de esta tesis) el carácter hidrófilo/hidrófobo de la superficie de la membrana como uno de los más importantes. Las membranas hidrófobas interaccionan mejor con las moléculas orgánicas, lo que las hace más propensas a ensuciarse.¹⁴³

Una de las herramientas que puede resultar útil para evaluar el ensuciamiento es a través de los parámetros de solubilidad de Hansen (HSP).¹⁴⁴ Estos parámetros se han aplicado en la industria de recubrimientos para conocer la solubilidad de un polímero en cierto disolvente, y se basan en la idea de “lo semejante disuelve a lo semejante”. Su uso se ha extendido como medio para evaluar o estimar la afinidad existente entre disolventes, polímeros, aditivos o sustratos entre otros.¹⁴⁴⁻¹⁴⁵ Este grado de afinidad viene determinado por el ratio Ra que se calcula como (ecuación 2.4):

$$Ra^2 = 4(\delta_{D1} - \delta_{D2})^2 + (\delta_{P1} - \delta_{P2})^2 + (\delta_{H1} - \delta_{H2})^2 \quad (\text{Ecuación 2.4})$$

Donde δ_D está relacionado con las interacciones de London o dispersión, δ_p con las interacciones polares, δ_h con las interacciones por puente de hidrógeno y 1 y 2

hacen referencia a los dos componentes cuya afinidad quiere conocerse.¹⁴⁶ A menor valor de este parámetro, mayor afinidad existe entre los dos componentes en estudio. Trasladando este concepto al ensuciamiento, mayor afinidad entre la superficie de la membrana y el soluto disuelto y, por lo tanto, mayor tendencia al ensuciamiento.

2.3.2.3.- Tipos de membranas para nanofiltración

La selección de materiales para la fabricación de membranas con excelentes propiedades en nanofiltración se hace en base a que posean ciertas características: capacidad para formar películas, estabilidad térmica y química, disponibilidad comercial, precio y afinidad química por los componentes de la alimentación. Los materiales para la fabricación de membranas de nanofiltración pueden ser de naturaleza orgánica (polímeros) o inorgánica (cerámica).^{7,147} Aunque las membranas inorgánicas poseen mejores propiedades químicas y térmicas que las poliméricas, además de no sufrir compactación bajo presión ni hinchamiento en contacto con disolventes, estas últimas son las más utilizadas tanto a nivel de investigación como industrial debido a que son más baratas, más dúctiles y flexibles, menos frágiles y más fáciles de escalar.⁷

MEMBRANAS ASIMÉTRICAS (ISA, “integrally skinned asymmetric”)

Las membranas asimétricas consisten en una capa delgada selectiva soportada sobre otra más porosa (Figura 2.13). La composición, porosidad y tamaño de poro cambia a lo largo del espesor de la membrana. La metodología de síntesis más común en este tipo de membranas es la inversión de fases desarrollada por Loeb y Sourirajan a principios de los años 60 del siglo pasado.² Esta técnica consiste en la precipitación controlada de una disolución polimérica por inmersión en un disolvente en el que el polímero es poco soluble (normalmente agua). El agua hace precipitar rápidamente el polímero en la superficie de la membrana formando una capa densa y selectiva. Esta capa densa ralentiza la entrada de agua a la membrana provocando una precipitación más lenta del resto de la disolución polimérica, dando lugar así a una subestructura más porosa.¹¹⁸

El espesor de la capa densa, que varía entre 0.1 y 1 μm , así como la distribución de poros a lo largo de la membrana depende de parámetros como el tipo de polímero, su concentración en la disolución de casting, la adición de co-disolventes o aditivos a la misma o las condiciones a las que se lleva a cabo el casting.⁷

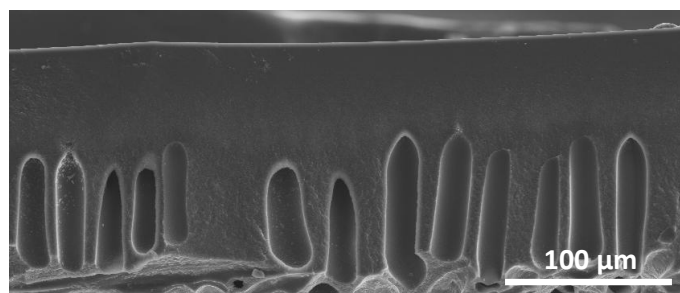


Figura 2.13: Imagen SEM de la vista transversal de una membrana asimétrica de poliimida (obtenida en la presente tesis).

Debido a su bajo coste y su alta selectividad y permeabilidad, estas membranas son muy utilizadas en ósmosis inversa (RO), ultrafiltración (UF) o nanofiltración (NF) así como de soporte en membranas compuestas.^{7,148}

MEMBRANAS COMPUESTAS DE PELÍCULA DELGADA (TFC, “thin film composite”)

Las membranas TFC consisten en una capa fina selectiva depositada sobre un soporte poroso de distinto material obtenido normalmente por inversión de fases. La capa fina es la responsable de la separación a nivel molecular mientras que el soporte poroso es el encargado habitualmente de proporcionar estabilidad mecánica a la membrana y permitir la formación de una capa superior libre de defectos. En muchas ocasiones, este soporte poroso se apoya sobre un sustrato, normalmente polipropileno, que proporciona al conjunto una resistencia mecánica extra tanto en la manipulación durante las síntesis y los postratamiento como para soportar la presión aplicada durante el proceso de nanofiltración. Gracias a esta estructura jerarquizada, cada capa puede optimizarse de forma independiente para maximizar el rendimiento global de la membrana.^{126,148}

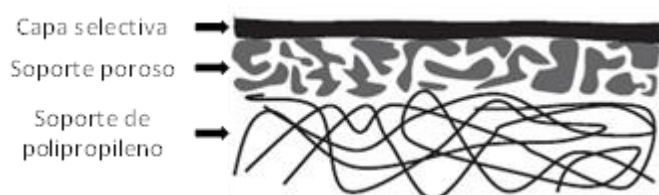


Figura 2. 14: Estructura de una membrana TFC. Adaptado de Hermans y cols.¹⁴⁹

La formación de la capa fina selectiva puede realizarse mediante diversos métodos: “dip-coating”, “spray coating”, “spin coating”, polimerización interfacial, polimerización in-situ o polimerización por plasma.¹⁴⁸ De entre todas ellas, la polimerización interfacial es la técnica más utilizada en la fabricación de membranas TFC para nanofiltración. Es por esto que existen numerosos trabajos que estudian el efecto que diferentes parámetros tienen en el rendimiento de las membranas de nanofiltración.¹⁵⁰⁻¹⁵²

La polimerización interfacial (IP) fue desarrollada por Cadotte a mediados de 1980 y consiste en la formación de una capa ultrafina sobre un soporte poroso mediante la reacción de polimerización in-situ entre dos monómeros reactivos

(diamina y acilo de cloruro) en la interfase de dos disolventes inmiscibles.³ El proceso es como sigue (Figura 2.15). El soporte se impregna primero en una disolución acuosa que contiene la amina. Tras eliminar el exceso de agua, el soporte se pone en contacto con la fase orgánica que contiene el cloruro de acilo, momento en el que produce la rápida reacción entre los dos monómeros y se forma la película delgada selectiva de poliamida (PA). Tan pronto como se forma la capa de PA, esta actúa de barrera al transporte de los monómeros limitando así el espesor de la capa fina a unos 100-300 nm.

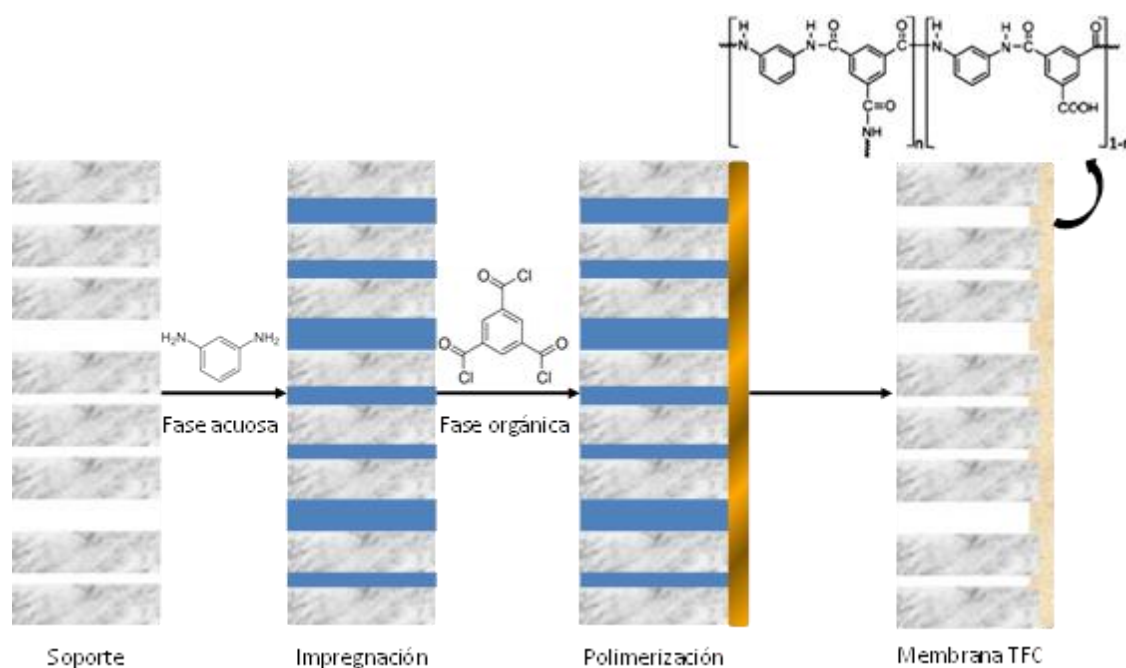


Figura 2.15: Proceso de polimerización interfacial. Adaptada de Zargar et al.¹⁵³ con el permiso de Elsevier.

El soporte, aparte de proporcionar estabilidad mecánica, juega un papel crucial en el proceso de IP pues sirve como reservorio para uno de los monómeros y define la interfaz en la que la reacción de IP tendrá lugar.⁷ Es por ello por lo que su elección no es trivial (sobre todo si se va a aplicar a OSN) y existen numerosos estudios sobre el efecto que tiene tanto en la formación de la PA como en la eficiencia de la membrana.¹⁵⁴⁻¹⁵⁷

Las condiciones de polimerización también poseen un gran efecto sobre la eficiencia de la membrana. Por ejemplo, el uso de una amina alifática o aromática o el cloruro de acilo utilizado varían las propiedades de la película formada y, por tanto, también las propiedades permeoselectivas de la membrana.¹⁵⁸⁻¹⁵⁹ Por otro lado, el aumento de la concentración y/o el tiempo de reacción dan como resultado una película más gruesa y densa que aumenta la selectividad pero disminuye el flujo.^{150,160}

Desde su descubrimiento en los años 80, las membranas TFC son las más utilizadas a nivel industrial ya que ofrece entre otras ventajas una gran flexibilidad de diseño al ser posible optimizar independientemente cada capa con la elección

adecuada del soporte, los monómeros y las condiciones de IP para obtener membranas con altos flujos sin sacrificar la selectividad.³

MEMBRANAS NANOCOMPUESTAS DE PELÍCULA DELGADA (TFN, “thin film nanocomposite”)

Las membranas TFN (Figura 2.16), fueron reportadas por primera vez por Jeong y cols. en el año 2007, quienes con el objetivo de mejorar el rendimiento de las membranas TFC aplicadas a ósmosis inversa, introdujeron nanopartículas de zeolita NaA durante el proceso de IP, obteniendo un aumento de flujo en comparación con las membranas TFC mientras el rechazo se mantenía en valores similares.¹⁶¹ Así pues, en líneas generales, las membranas TFN se fabrican mediante la adición de nanopartículas porosas a la fase orgánica con el objetivo de que estas queden embebidas en la capa de PA durante la IP.

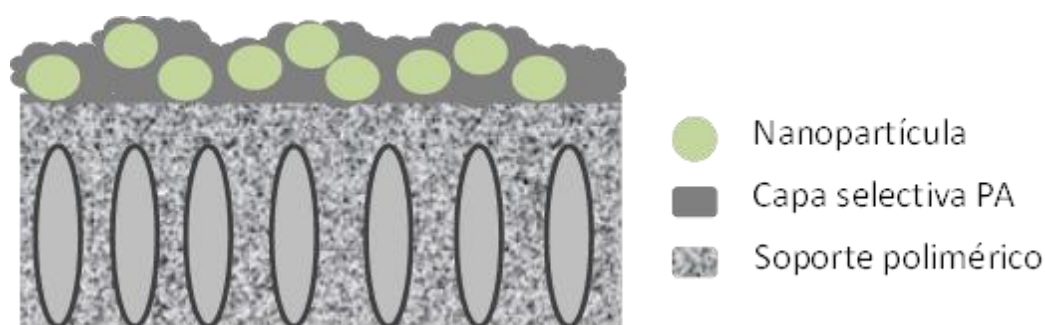


Figura 2.16: Representación de una membrana TFN en la que los círculos verdes representan las nanopartículas embebidas en la capa de PA.

Este mismo grupo, realizó también un estudio sobre la influencia que tenía el tamaño de la zeolita utilizada en el rendimiento de la membrana. Observaron, que con las membranas fabricadas con las zeolitas de menor tamaño, se obtenían los flujos y los rechazos más elevados.¹⁶²

Desde su descubrimiento, numerosos trabajos han reportado el uso de membranas TFN tanto para la nanofiltración en medio acuosos como para la nanofiltración de disolventes orgánicos, utilizando diferentes tipos de nanopartículas, de las cuales pueden verse algunos ejemplos en la Tabla 2.2. Recientemente, estas membranas se han usado con éxito en la separación de mezclas de gases.⁵⁶

Lee y cols. fueron los primeros en reportar el uso de membranas TFN para nanofiltración en el año 2008.¹⁰ Para ello, prepararon membranas utilizando como relleno TiO_2 y estudiaron la influencia que distintas concentraciones de partículas tenía sobre el funcionamiento de la membrana. Observaron que el mejor rendimiento se obtenía cuando se utilizaba un 5 % en peso con un flujo de $9.1 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ y un rechazo de MgSO_4 del 95 % trabajando a una presión de 0.6 MPa.

En el caso de su uso para la nanofiltración de disolventes orgánicos, fueron Sorribas y cols.⁹ los primeros en utilizar membranas TFN mediante la incorporación a la capa de PA de MOF con distinta hidrofilicidad: ZIF-8, MIL-

53(Al), NH₂-MIL-53(Al) y MIL-101(Cr). En la nanofiltración de oligómeros de estireno dispersos en MeOH y tetrahidrofurano (THF), encontraron que los mejores resultados para ambos disolventes se obtenían con el MIL-101 (Cr), con un incremento de flujo en comparación con las membranas TFC de 1.5 a 3.9 L·m⁻²·h⁻¹ en el caso del MeOH y de un 1.7 a 11.1 L·m⁻²·h⁻¹ para el THF mientras que el rechazo se mantenía en valores superiores al 90 % (MWCO inferior a 232 y 295 g·mol⁻¹ para MeOH y THF, respectivamente).

Tabla 2.2: Nanopartículas utilizadas en la preparación de membranas TFN.

Nanopartícula	Soporte	Monómeros	Aplicación	Ref.
TiO ₂	Polietersulfona	MPD+TMC	NF acuosa	10
ZIF-8 MIL-53 NH ₂ -MIL-53(Al) MIL-101(Cr)	Poliimida P84®	MPD+TMC	OSN	9
GO	Polisulfona	MPD+TMC	NF acuosa	13
Plata	Polietersulfona	MPD+TMC	NF acuosa	163
Zeolitas	Polisulfona	PIP+TMC	NF acuosa	164
Amino-nitruro de boro	Poliestersulfona	PIP+TMC	NF acuosa	165
MIL-68 MIL-101(Cr) ZIF-11	Poliimida P84®	MPD+TMC	OSN	144
Nanotubos de carbono multicapa (MWCNT)	Polisulfona	PIP+TMC	NF acuosa	166
SiO ₂	Polietersulfona	PIP+TMC	NF acuosa	167
UZM-5	Polieterimida	MPD+TMC	OSN	168
TiO ₂	Poliimida Matrimid®	EDA+IPC	OSN	169

MPD: m-fenilendiamina, **TMC:** Cloruro de trimesoilo, **PIP:** Pipericina, **EDA:** Etilendiamina, **IPC:** cloruro de isoftaloilo

PROCEDIMIENTOS DE DEPOSICIÓN CONTROLADA DEL MOF

Una de las dificultades en la síntesis de membranas TFN es mantener el pequeño espesor de la capa selectiva tras la incorporación de las partículas. Esto conlleva a tener que utilizar partículas de tamaño nanométrico con más tendencia a

aglomerarse. Estos aglomerados pueden crear defectos no selectivos en la capa de poliamida produciendo una reducción en el rendimiento de la membrana.

Como solución a este problema, se han desarrollado diferentes técnicas para controlar el posicionamiento del MOF sobre la superficie de la membrana. A continuación se detallan algunos de ellos.

- Crecimiento in-situ. En esta técnica, el soporte se introduce en una disolución que contiene disueltos los precursores del MOF (metal y ligando orgánico) y se deja un tiempo de tal forma que la síntesis del MOF tiene lugar en presencia del soporte. Una vez transcurrido este tiempo, el soporte se lava para eliminar cualquier exceso de reactivo. Esta técnica fue utilizada por Campbell y cols.¹⁷⁰ en la síntesis de HKUST-1 sobre soportes de P84® para la nanofiltración de oligómeros de estireno en acetona, consiguiendo una mejora de rechazo pero una disminución del flujo en comparación con membranas mixtas de P84® y HKUST-1.
- “Dip-coating”. Este consiste en la inmersión y posterior extracción del soporte polimérico en una disolución preparada a priori que contiene el MOF en suspensión con el objetivo de que este se adhiera a la superficie del soporte. Sarango y cols.¹⁷¹ fabricaron membranas compuestas de ZIF-8 y ZIF-67 mediante esta técnica sobre cuya superficie sintetizaron posteriormente una capa de PA por IP. Con la aplicación de estas membranas a la nanofiltración de Sunset Yellow en MeOH consiguieron un incremento de flujo del 150 % respecto a las membranas TFC manteniendo el mismo rechazo.
- Síntesis interfacial. Esta técnica se basa en el mismo principio que la polimerización interfacial. La capa de MOF se forma mediante la reacción in situ del metal y el ligando orgánico en la interfase de dos líquidos inmiscibles. Normalmente, el metal se disuelve en la fase acuosa y el ligando en la fase orgánica. Li y cols.¹⁷² estudiaron la influencia que distintos parámetros (tiempo de reacción, ratio entre los reactivos,...) tenían sobre el rendimiento de una membrana compuesta de ZIF-8 sintetizado por síntesis interfacial en la nanofiltración de Rose Bengal en agua. Esta técnica ha sido una de las utilizadas en el desarrollo de esta tesis y su procedimiento experimental se explicará con más detalle en el Capítulo 3.
- “Layer-by-layer”. La técnica “layer-by-layer” se podría definir como la aplicación de ciclos de la técnica de crecimiento in-situ entre los cuales la superficie de la membrana se lava con un disolvente para eliminar el exceso de reactivos. Esta técnica fue la elegida por Wang y cols.¹⁷³ para la síntesis de ZIF-8 sobre soportes de polisulfona. Fabricaron membranas sintetizando de una a cuatro capas de ZIF-8 y finalmente sintetizaban una capa de PA por IP. Al aplicar estas membranas a la nanofiltración de Rojo Congo en agua, observaron que la membrana con mejor rendimiento

flujo/rechazo era la que tenía 3 capas de ZIF-8, con un flujo de $20.1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ y un rechazo del 99.8%. La membrana con la que obtuvieron el flujo más alto fue la de 4 capas de ZIF-8 con un flujo de $27.1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ y un buen rechazo, un 99.2%.

- **“Langmuir-Blodgett”.** La aplicación de esta técnica en la fabricación de membranas compuestas para nanofiltración se reporta por primera vez con la realización de este trabajo. Esta técnica consiste en la deposición de una monocapa de material presente en la superficie de un líquido sobre un sustrato sólido.¹⁷⁴⁻¹⁷⁵ Esta deposición se produce mediante mecanismos de quimi o fisisorción y ofrece un preciso control sobre el posicionamiento del material a nivel molecular. El contacto del sustrato sólido con la monocapa puede realizarse de manera vertical (Langmuir-Blodgett) u horizontal (Langmuir-Schaefer).¹⁷⁶⁻¹⁷⁷ En la Figura 2.17 se muestra un esquema de esta técnica.¹⁷⁸ El procedimiento experimental de esta técnica se explicará con más detalle en el Capítulo 3.

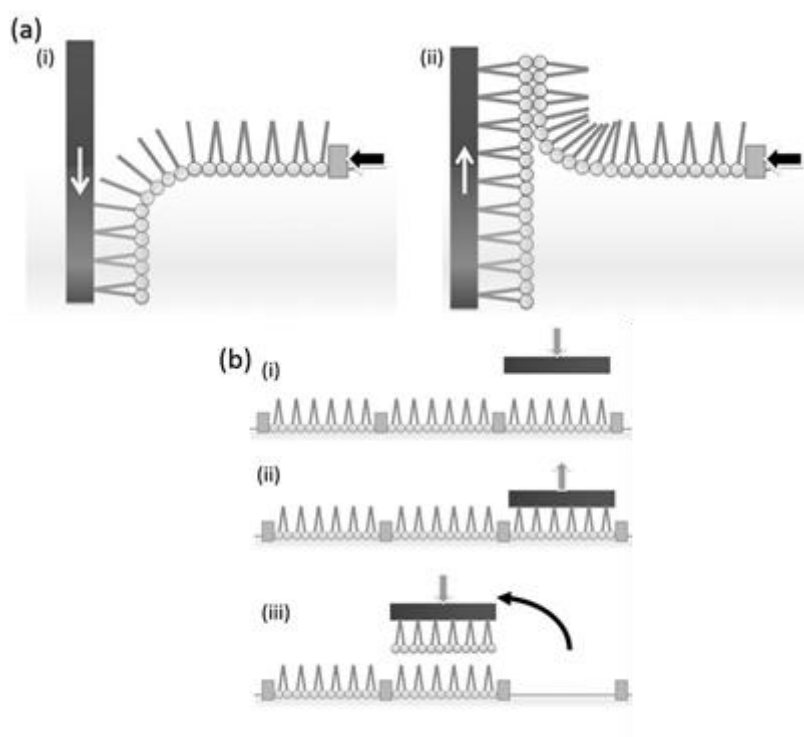


Figura 2.17: Esquema de deposición de monocapas por Langmuir. **a)** Deposición vertical (Langmuir-Blodgett) y **b)** Deposición horizontal (Langmuir-Schaefer). Adaptado de Ariga y cols.¹⁷⁸ con el permiso de John Wiley and Sons.

3

Procedimiento experimental

3.1.-SÍNTESIS DE MATERIALES

3.2.-PREPARACIÓN DE MEMBRANAS

3.3.-CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES



3.-Procedimiento experimental

3.1.-Síntesis de materiales

3.1.1.-Síntesis de MOF

3.1.1.1.-ZIF-8

Las nanopartículas de ZIF-8 se sintetizaron siguiendo el procedimiento descrito por Liédana y cols.⁶⁶ Para ello primero se preparan dos disoluciones. Una de ellas disolviendo 0.95 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Scharlau, reagent grade) en 20 mL de MeOH (Scharlab, HPLC) y otra mediante la disolución de 3.09 g de 2-metilimidazol (Sigma-Aldrich, 99%) en una mezcla de 20 mL de MeOH y 20 mL de agua destilada. Una vez preparadas ambas disoluciones, la primera se vierte sobre la segunda y se deja en agitación durante 2 horas a temperatura ambiente. Después, las nanopartículas de ZIF-8 se recuperan por centrifugación (Beckman Coulter Allegra X-15R), se lavan dos veces con EtOH y se dejan secar a temperatura ambiente.

3.1.1.2.-ZIF-93

Esta síntesis se basa en la llevada a cabo por Liu y cols.¹⁷⁹. Se preparan en primer lugar dos disoluciones: la primera disolviendo 0.882 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 60 mL de MeOH y la segunda disolviendo 2.610 g de 4,5-metilcarboxilimidazol (Maybridge, 99%) en 60 mL de MeOH. Después, la primera se vierte sobre la segunda y la disolución final se deja en agitación a temperatura ambiente durante 20 minutos. Finalmente, el producto se recupera por centrifugación, se lava tres veces con EtOH y se deja secar al ambiente.

3.1.1.3.-MIL-101(Cr)

Este MOF se sintetizó siguiendo el procedimiento reportado por Sorribas y cols.⁹ en el que 0.7 g de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, >98%) y 0.45 g de ácido tereftálico (Sigma-Aldrich, 98%) se añaden a 26 mL de agua. Entonces, esta disolución se vierte en un autoclave HF100 de teflón modificado (PTFE-TFM). La síntesis se lleva a cabo en microondas (Multiwave 3000, Anton-Paar) a 180 °C durante 30 minutos. El producto obtenido se recupera por centrifugación y se lava varias veces con agua. Posteriormente, el sólido obtenido se activa lavándolo con DMF (Scharlab, 99.5%) a 120 °C durante una noche para eliminar el ligando orgánico ocluido en los poros. Por último, se pone a reflujo con MeOH durante 12 horas para eliminar la DMF, se lava con MeOH y se seca en estufa.

3.1.1.4.-UiO-66

El UiO-66 nanométrico se sintetizó según la síntesis reportada por Hou y cols.¹⁸⁰. Primero, 0.4 g de ZrCl_4 (Sigma-Aldrich, >95%) se disuelven en 100 mL de DMF mediante sonicación (JP Selecta, ultrasons HD) a temperatura ambiente. Entonces, se añaden 0.28 g de ácido tereftálico y 0.13 mL de agua. Una vez todo está bien

disuelto, la disolución se vierte en un autoclave de teflón donde tiene lugar la reacción a 120 °C durante 24 horas. El sólido obtenido se recupera por centrifugación y se lava mediante 3 ciclos de centrifugación y sonicación con DMF y otro con MeOH. Finalmente, las nanopartículas de UiO-66 se activan en estufa a 300 °C durante 3 horas, con una rampa de calentamiento de 15 °C·min⁻¹.

3.1.1.5.-HKUST-1

La síntesis del HKUST-1 se basa en la reportada por Wee y cols.¹⁸¹. En esta síntesis, 1.2 g de Cu(NO₃)₂·2.5H₂O (Alfa Aesar, 98%) y 0.6 g de ácido tricarbóxico (Alfa Aesar, 98%) se disuelven en 25 mL de EtOH. Esta disolución se deja bajo agitación durante 24 horas a temperatura ambiente. El sólido obtenido se recupera por centrifugación, se lava dos veces mediante centrifugación con agua y una con EtOH y finalmente se seca a temperatura ambiente durante toda la noche.

3.1.2.-Síntesis de rGO-ODA

Para la síntesis de rGO-ODA, primero se lleva a cabo la síntesis de GO mediante el método modificado de Hummers reportado por Rourke y cols.¹⁸² que comienza con la disolución de 4.5 g de KNO₃ (Alfa Aesar, 99%) en 169 mL de ácido sulfúrico concentrado (H₂SO₄, Sigma-Aldrich, 95-98%). Entonces, se añaden 5 g de grafito (NGS Naturegraphit GmbH) y se deja la mezcla bajo agitación durante 2 horas. La mezcla se enfría en baño de hielo y se mantiene en este mientras 22.5 g de KMnO₄ (Alfa Aesar, 99%) son añadidos gradualmente durante 70 minutos. Esta mezcla se deja en agitación durante 3 días y 4 días más sin agitación. Después de este tiempo, 550 mL de H₂SO₄ al 5% en peso en agua se añade poco a poco durante 1 hora y se deja en agitación 3 horas más. Tras este tiempo, 15 g de peróxido de hidrógeno (H₂O₂, Sigma-Aldrich, 30%vol.) se añaden gota a gota y se deja en agitación durante 24 horas. Posteriormente, se adicionan 550 mL de una disolución acuosa que contiene un 3% en peso de H₂SO₄ y un 0.5% en peso de H₂O₂ y la mezcla se deja agitando 3 días y se centrifuga a 8,000 rpm durante 20 minutos descartando el supernadante y recuperando un líquido viscoso de color negro amarillento. Este líquido viscoso se dispersa en 500 mL de una disolución acuosa que contiene un 3% en peso de H₂SO₄ y un 0.5% en peso de H₂O₂ mediante agitación vigorosa durante 5-10 min. Este paso se repite 12 veces hasta que desaparece el color brillante característico. Después, la mezcla se lava cinco veces con 500 mL de agua (en cada lavado). Finalmente, el GO se seca a vacío a temperatura ambiente.

Una vez obtenido el GO, este se funcionaliza con octadecilamina (ODA, Sigma-Aldrich, 99%) y se reduce siguiendo el procedimiento descrito por Hou y cols.,¹⁸³ para ello la disolución de GO obtenida (1.45 mg·mL⁻¹) se diluye primero con agua destilada hasta obtener una concentración de 1 mg·mL⁻¹ y se pone en agitación durante 1 hora. Mientras tanto, se prepara una disolución de ODA de 1.5 mmol en 20 mL de EtOH, que se añade a la disolución de GO. La disolución resultante se deja en agitación durante 24 horas a 60 °C. Después, 220 µL de hidracina

monohidratada (Sigma-Aldrich, 98%) diluida en 10 mL de agua se añaden a esta y se agita durante dos horas más a 90 °C. Finalmente, la disolución obtenida se filtra, se lava varias veces con agua, EtOH y hexano (Scharlab, extra puro) y se dispersa en 150 mL de hexano.

3.2.-Preparación de membranas

3.2.1.-Preparación del soporte

Como se ha comentado en la sección 2.3.2.3, la función de soporte es ofrecer una superficie sobre la que sintetizar la capa selectiva, por lo que no es selectivo en el rango de la nanofiltración. Uno de los polímeros más utilizados en la fabricación de soportes porosos para NF con disolventes orgánicos son las poliimidas gracias a la estabilidad que ofrecen en un amplio rango de disolventes tras someterlas a un proceso de entrecruzamiento (“cross-linking”).¹⁸⁴⁻¹⁸⁵

En esta tesis, se ha utilizado la co-poliimida “Lenzing P84” (Figura 3.1) como soporte en todas las membranas fabricadas y para su entrecruzamiento se ha utilizado una solución de 1,6-hexanodiamina (HDA) en isopropanol con el objetivo de mejorar su estabilidad a los disolventes orgánicos utilizados tanto en la síntesis (hexano, DMF y DMSO) como en la nanofiltración (MeOH y EtOH). El uso de HDA en la etapa de entrecruzamiento ya ha sido reportado en otros trabajos con resultados satisfactorios.^{9,185}

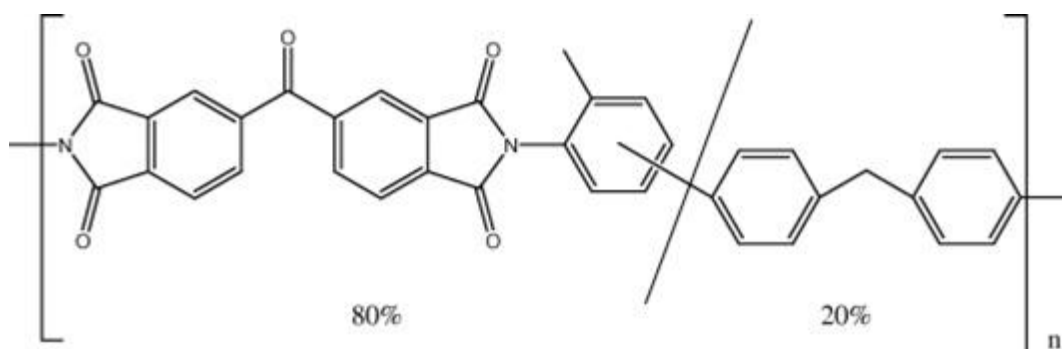


Figura 3.1: Estructura química de la copoliimida P84®. Reproducido de Li y cols.¹⁸⁶ con el permiso de Elsevier.

Normalmente, el disolvente utilizado tanto en la preparación de la disolución de casting como en el postratamiento de las membranas TFC y TFN es DMF.^{9,144} En esta tesis, se ha sustituido la DMF tanto en la disolución de casting como en los postratamientos, por un disolvente menos tóxico: el DMSO, cuyo uso ya fue reportado por Soroko y cols.¹⁵ en la síntesis de membranas TFC y por Solomon y cols. en la etapa de postratamiento de las mismas.¹⁸⁷

El soporte se preparó siguiendo los siguientes pasos (ver Figura 3.2). Primero se prepara una disolución del 24% en peso de P84® (HP polymer GmbH) en DMSO (Scharlab, 99.5%) y se deja agitando toda la noche. Después, se deja reposar hasta que desaparecen las burbujas de aire formadas y se realiza el casting sobre una lámina de polipropileno (PP) pegada con un celo a un vidrio. El casting se realiza

mediante un aplicador de película motorizado (Elcometer 4340 Automatic Film Applicator) a una velocidad de $0.04 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y un espesor de $250 \text{ }\mu\text{m}$. Inmediatamente después del casting, la membrana se introduce en un baño de agua destilada a $23 \text{ }^{\circ}\text{C}$ en el que tiene lugar la precipitación por inversión de fases. Tras 10 minutos, la membrana se transfiere a otro baño de agua donde se deja durante 1 hora. Seguidamente, las membranas se enrollan y se introducen en dos baños consecutivos de isopropanol (IPA, Scharlab, 99.5%) de una hora cada uno para eliminar cualquier residuo de agua o DMSO. Luego, se lleva a cabo la etapa de entrecruzamiento sumergiendo los soportes en una disolución de $120 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de hexanodiamina (HDA, Sigma-Aldrich, 98%) en IPA a temperatura ambiente durante 16 horas. Seguidamente, los soportes se someten a cuatro lavados consecutivos de una hora cada uno de IPA para eliminar cualquier resto de HDA. Por último, se introducen en un baño de polietilenglicol (PEG, Scharlab, “synthesis grade”) en IPA en proporción 3:2 en volumen en agitación durante toda la noche. Este tratamiento, aparte de evitar su fractura una vez secas, evita el colapso de los poros así como la formación de PA en el interior de los mismos durante la polimerización interfacial.¹⁸⁷ Finalmente, se secan con un papel y se guardan.

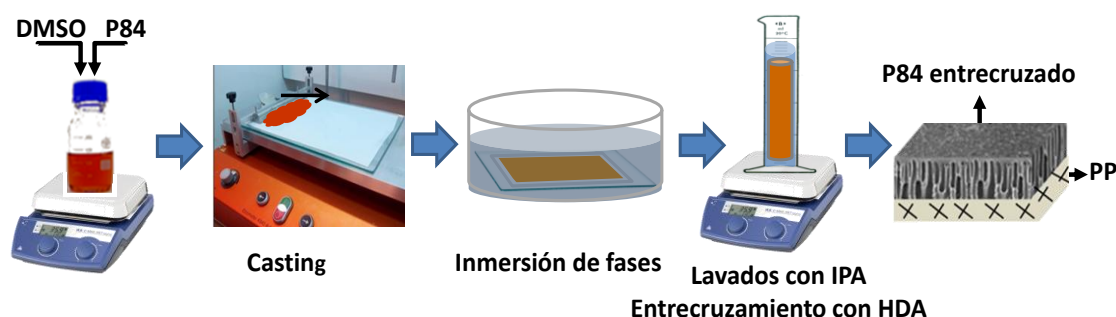


Figura 3.2: Esquema de la preparación del soporte de copoliimida P84®.

3.2.2.-Síntesis de membranas de película delgada (TFC y TFN)

Una vez preparados los soportes entrecruzados de P84®, se procede a la síntesis de las membranas de película delgada. En este apartado se detallará la síntesis de las membranas denominadas TFC (“thin film composite”) y las conocidas como TFN (“thin film nanocomposite”) en las que se introducen nanopartículas en la película delgada.

La síntesis de la película delgada sobre el soporte de P84® se lleva a cabo mediante la técnica conocida como polimerización interfacial (IP, “interfacial polymerization”). En esta, como se ha comentado en la introducción, la reacción entre los dos monómeros (diamina y cloruro de acilo) se produce “in-situ” en la interfase de dos líquidos inmiscibles (agua y hexano) (Figura 3.3).

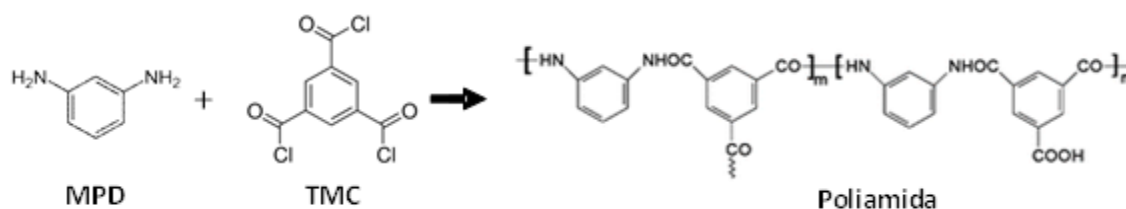


Figura 3.3: Esquema de la reacción de polimerización entre el TMC y la MPD.

El procedimiento de síntesis de la película fina es como sigue (Figura 3.4). Primero se preparan dos disoluciones: por un lado, una disolución acuosa del 2% (peso/vol.) de m-fenilendiamina (MPD, Sigma-Aldrich, 99%) y por otro lado, una disolución orgánica del 0.1% (peso/vol.) de cloruro de trimesoilo (TMC, Sigma-Aldrich, 98%) en hexano. Se recorta una sección circular de 60.8 cm² del soporte entrecruzado de P84® y se coloca en un soporte de vidrio porta-membranas. Después, se vierten sobre este 30 mL de la disolución acuosa de MPD y se deja durante 2 minutos. Entonces, se retira y se seca la membrana con papel secante para eliminar cualquier gota que pudiera dificultar la formación de la película de PA. Después, se añaden 30 mL de la disolución orgánica de TMC y se deja reaccionar durante 1 minuto, tiempo tras el cual se añaden unos 10 mL de hexano para frenar la reacción. Seguidamente, la membrana se aclara con otros 10 mL de hexano para eliminar cualquier resto de TMC no reaccionado y luego con 10 mL de agua destilada para eliminar el hexano. Finalmente, la membrana se guarda en agua destilada. En el caso de las membranas TFN, previamente a la IP, se dispersa en la fase orgánica un 0.2% (peso/vol.) de nanopartículas (MOF o rGO-ODA) y se sigue el mismo procedimiento descrito anteriormente. La dispersión se realiza mediante ciclos de sonicación y agitación para romper posibles aglomeraciones que dificulten la formación de una capa homogénea y sin defectos de PA.

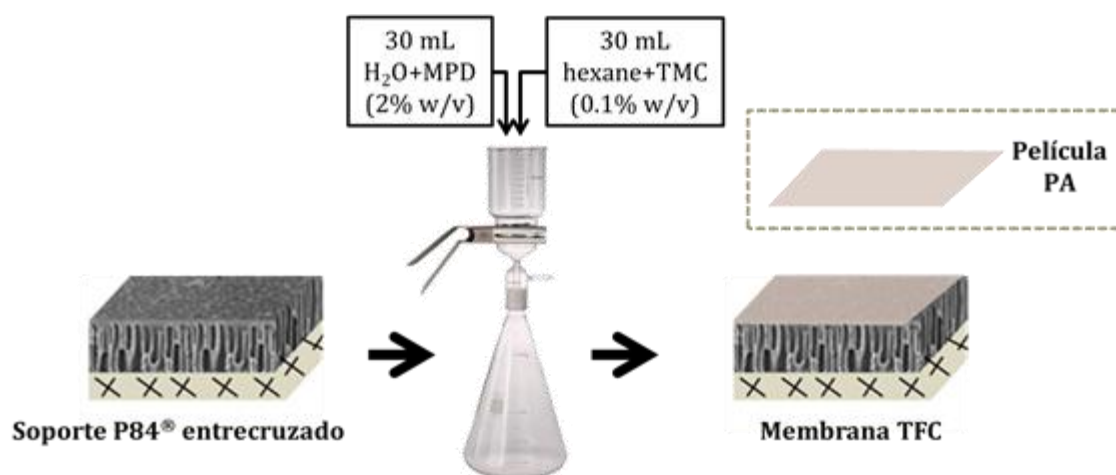


Figura 3.4: Esquema de la preparación de membranas de película delgada TFC.

3.2.3.-Síntesis de membranas PA/MOF

En este tipo de membranas, el MOF se hace crecer encima del soporte polimérico mediante la técnica conocida como “síntesis interfacial” (ver sección 2.3.2.3

apartado “*procedimientos de deposición controlada del MOF*”), que sigue el mismo principio que la IP: la reacción in-situ de dos reactivos en la interfase de dos líquidos inmiscibles (Figura 3.5). Esta técnica se ha aplicado con dos MOF: el HKUST-1 y el ZIF-93.

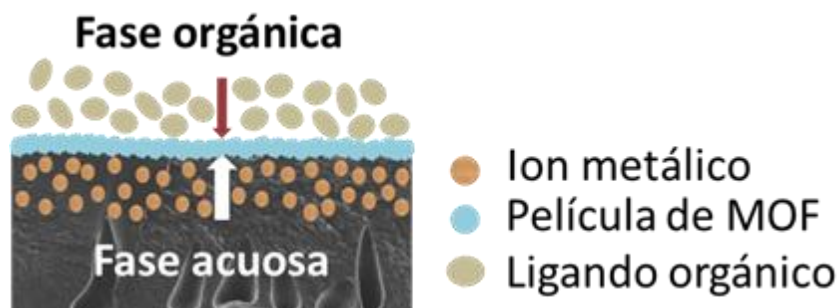


Figura 3.5: Formación de la película del MOF por síntesis interfacial.

3.2.3.1.-Membrana HKUST-1/PA

Esta síntesis se realizó siguiendo un procedimiento similar al reportado por Campbell y cols.¹⁸⁸ Primero, se recorta un disco de 60.8 cm² del soporte entrecruzado de P84® y se coloca en un soporte de vidrio porta-membranas. Sobre este, se vierte una disolución de 3.5 g de Cu(NO₃)₂·2.5H₂O en 50 mL de agua destilada que se deja durante una noche. Tras este tiempo, se retira el exceso de disolución y se seca la membrana con un trozo de papel secante. Entonces, se vierte una disolución de 0.85 g de ácido trimésico disuelto en una mezcla de 50 mL de octanol (Alfa Aesar, 99%) y 15 mL de metanol. Tras 1 minuto de reacción, se retira el sobrenadante y la membrana se lava con metanol y se deja secar al ambiente. Por último, se sintetiza la película delgada de poliamida sobre la superficie de la membrana mediante el proceso de polimerización interfacial descrito anteriormente.

3.2.3.2.-Membrana ZIF-93/PA

En este caso, la metodología seguida fue la misma que en el caso del HKUST-1 con la diferencia de que, la fase acuosa era una disolución de 2.23 g de Zn(NO₃)₂·6H₂O en 50 L de agua destilada y la fase orgánica consistía en una disolución de 1.65 g de 4,5-metilcarboxilimidazol y 1.02 g de formiato de sodio (Sigma-Aldrich, 99%) en una mezcla de 40 mL de metanol y 20 mL de octanol. El tiempo de reacción también fue de 1 minuto.

3.2.4.-Síntesis de membranas mediante Langmuir-Schaefer

La síntesis de este tipo de membrana se realizó en colaboración con el grupo de investigación *Platon* de la Universidad de Zaragoza, quienes fueron los encargados de la deposición de una monocapa de MIL-101 (Cr) sobre el soporte entrecruzado de P84® mediante la técnica de Langmuir-Schaefer (LS).

La síntesis de la monocapa se llevó a cabo en una cuba de Langmuir (Figura 3.6) de Teflón KSV-NIMA modelo KN 2003 de dimensiones 580x145 mm² (1) equipada con dos barreras móviles (2) que se encargan de comprimir la monocapa, acoplada a una balanza Wilhelmy (3) para la determinación de la presión superficial. Además, esta cuba posee un brazo de transferencia (5) al que se puede acoplar una pinza, en el caso de que la deposición vaya a ser vertical (Langmuir-Blodgett), o una ventosa conectada a una bomba de vacío si va a ser horizontal, como es el caso aquí tratado (Langmuir-Schaefer). La función de la cuba, es alojar la subfase (normalmente agua o una disolución acuosa) en la que se deposita la disolución que contiene el material que va a formar la película.

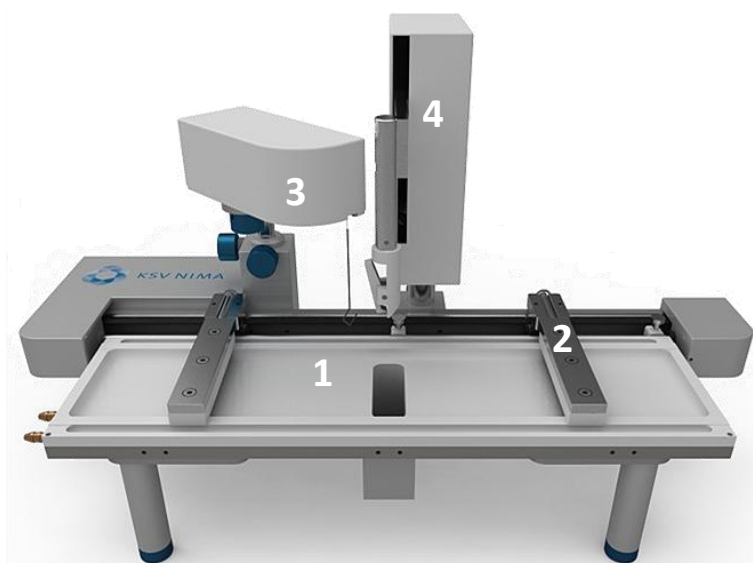


Figura 3.6: Imagen de la cuba KSV-INMA KN 2003.

El primer paso, es la preparación de la disolución de nanopartículas, en concreto, del MOF MIL-101(Cr). Este MOF, se dispersa en una mezcla de cloroformo (Panreac, >99%) y MeOH (Sigma-Aldrich, >99.9 %) en proporción 4:1 en volumen para obtener una disolución de concentración 0.2 mg/mL de nanopartículas. Para reducir la aglomeración de las nanopartículas en la película, se añadió un 1% en peso de ácido behénico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$, Sigma-Aldrich, 99%) y cuya cantidad se calculó como sigue (Ecuación 3.1):

$$\% \text{ ácido behénico} = \frac{\text{masa de ácido behénico}}{\text{masa de ácido behénico} + \text{masa de MOF}} \cdot 100 \quad (\text{Ecuación 3.1})$$

Esta disolución se deja en agitación 24 horas para asegurar la completa mezcla de los componentes y se sonica durante 5 minutos antes de su uso. Para la formación de la película, 2 mL de dicha suspensión se dispersan gota a gota sobre la subfase acuosa. Entonces, se deja evaporar el disolvente durante 15 minutos y se inicia la compresión de la película a través del movimiento de las barreras móviles a una velocidad constante de 6 cm²/min hasta que se alcanza una presión superficial de 12 mN·min⁻¹. En ese momento, la película se transfiere por contacto directo sobre el soporte entrecruzado de P84® a una velocidad de transferencia de 1 cm/min (membrana LS). Por último, se sintetiza una película delgada de PA por

IP sobre la membrana obtenida (membrana LS-TFN). En la Figura 3.7 se muestra un esquema del proceso.

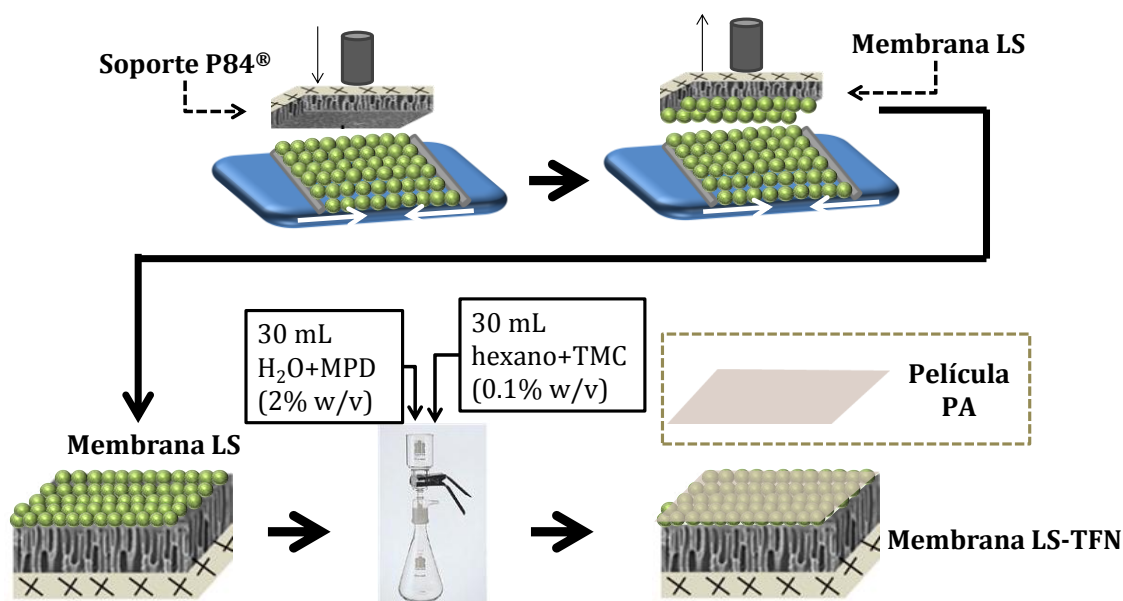


Figura 3.7: Esquema de preparación de una membrana LS-TFN

3.2.5.-Postratamiento de las membranas

Antes de su aplicación en nanofiltración, todas las membranas sintetizadas fueron sometidas a dos postratamientos. El primero de ellos consiste en un baño en DMSO o DMF durante 10 minutos y el segundo en un filtrado de 10 minutos con DMSO o DMF. La aplicación de estos postratamientos ya se ha reportado con anterioridad, dando como resultado una mejora en el rendimiento de las membranas al incrementar el flujo obtenido por las mismas gracias a la eliminación de pequeños fragmentos de PA que pudieran quedar en la superficie de la membrana y bloquear los poros.^{9,187}

3.3.-Caracterización de los materiales

3.3.1.-Técnicas de caracterización

3.3.1.1.-Difracción de rayos X (XRD, “X-Ray Diffraction”)

La difracción de rayos X (XRD), es una técnica analítica que permite obtener información de las fases cristalográficas presentes en la muestra, así como de la presencia de impurezas. Consiste en hacer incidir un haz de rayos X colimado sobre la muestra con diferentes ángulos 2θ , el cual produce un espectro de difracción. La longitud de onda de los rayos X es del mismo orden que las distancias interatómicas, que actúan como redes de difracción. Mediante la aplicación de la ley de Bragg (Ecuación 3.2), se puede determinar la distancia entre los planos de la red cristalina.

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin(\theta) \quad (\text{Ecuación 3.2})$$

Donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X empleada, d la distancia entre planos de la red cristalina y θ el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

En la información que proporciona esta técnica de análisis, pueden distinguirse dos aspectos diferenciados. Por una parte, la geometría de las direcciones de difracción, que está condicionada únicamente por el tamaño y la forma de la celdilla elemental del cristal. Conociendo estas direcciones es posible averiguar el sistema cristalino y las dimensiones de la celdilla. Por otra parte, las intensidades de los rayos difractados están íntimamente relacionadas con la naturaleza de los átomos y con las posiciones que éstos ocupan en la red cristalina, por lo cual su medida constituye un procedimiento para obtener información tridimensional sobre la estructura interna del cristal.

Los análisis se llevaron a cabo con un difractómetro Empyrean perteneciente al Instituto Universitario de Investigación en Nanociencia de Aragón (INA). El equipo está provisto de un ánodo de cobre con un monocromador de germanio para seleccionar la radiación $\text{Cu}\alpha$, con $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$. Los datos se recogen en un rango 2θ de 2.5 a 40° y una velocidad de $0.01^\circ/\text{s}$.

3.3.1.2.-Espectroscopia

ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER Y DE REFLEXIÓN TOTAL ATENUADA (FTIR-ATR, “FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY-ATTENUATED TOTAL REFLECTION”))

La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) es una técnica de análisis que permite identificar compuestos químicos a partir de la naturaleza de los átomos y los enlaces que los constituyen. El infrarrojo medio (de 4.000 a 400 cm^{-1} , aproximadamente) es usado para el estudio de las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional vibracional, al absorber los enlaces químicos la energía de la radiación infrarroja que atraviesa la muestra.

Cuando un rayo de luz infrarroja atraviesa la muestra, se registra la cantidad de energía absorbida para cada valor de longitud de onda y mediante la Transformada de Fourier se puede estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional vibracional. Estos datos permiten obtener un espectro de transmitancia o absorbancia, que recoge las longitudes de onda (expresada en su inversa, número de onda) donde la muestra absorbe el infrarrojo y permite una interpretación de los enlaces presentes.

Otro de los modos utilizados es el de reflexión total atenuada, ATR (“Attenuated Total Reflection”), en el que la luz infrarroja atraviesa un cristal de alto índice de refracción que está en contacto con la muestra antes de atravesarla y vuelve al cristal. Este es el modo que se aplicó a todas las muestras, tanto a las de polvo como a las membranas.

Las medidas se llevaron a cabo en un espectrómetro Bruker Vertex 70, ubicado en el INA, equipado con un detector de sulfato de triglicina deuterado (DTGS) y un accesorio ATR Golden Gate de diamante. Los análisis se realizaron en un rango de número de onda de 600-4000 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} .

ESPECTROSCOPIA RAMAN

La espectroscopia Raman se utiliza principalmente para el estudio de los modos vibracionales y rotatorios de las moléculas. Consiste en iluminar la muestra con un rayo láser. La luz del punto iluminado se recoge con una lente y se envía al detector a través de un monocromador.

Es una técnica complementaria a la espectroscopia infrarroja por lo que también sirve para identificar moléculas según sus grupos funcionales. En el caso de materiales carbonosos, como el GO utilizado en esta tesis, sirve para identificar desórdenes estructurales a partir de la abundancia de enlaces sp^2 y sp^3 en la muestra, así como para interpretar cambios originados en la estructura debidos a funcionalizaciones o tratamientos físicos.

Esta técnica se fundamenta en la dispersión inelástica de la luz por parte de un material. Cuando un haz de luz monocromática de frecuencia ν_0 incide sobre un material, la mayoría de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente, pero hay una pequeña fracción que se dispersa inelásticamente, presentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos de cada material e independientes de la frecuencia del haz de luz incidente.

Las medidas se llevaron a cabo en un microscopio Raman confocal Witec Alpha300 R con espectrómetro UHTS300 ubicado en el INA. Las medidas se realizaron a una longitud de onda $\lambda=488$ nm y una potencia de trabajo entre 1-4 mW.

ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA EMITIDA POR RAYOS X (XPS, “X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY”)

La espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS) es una técnica analítica que permite determinar tanto la composición química (cualitativa y cuantitativamente) como el estado químico de los elementos de la superficie de un material.

Esta técnica se basa en el efecto fotoeléctrico, en el cual, la incidencia de un fotón $h\nu$ sobre los átomos situados más superficialmente provoca la emisión de fotoelectrones con una energía de ligadura determinada, que es característica de cada elemento.

Esta técnica, permitió determinar la composición de la superficie de la membrana LS-MIL-101(Cr) y las membranas TFN de ZIF-8, ZIF-93 y UiO-66. Estos análisis se llevaron a cabo mediante un espectrómetro Kratos AXIS ultra DLD ubicado en las instalaciones del INA, empleando una radiación de excitación monocromática $\text{AlK}\alpha$ de 18486.6 eV. Antes de las medidas, la superficie se limpió mediante el

bombardeo de iones Ar^+ . Para realizar el perfil de concentraciones de MOF, la muestra se fue puliendo con un haz de iones Ar^+ (3 keV, 5 mA), tomando datos cada hora. Los datos se procesaron con el software Casa XPS.

ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA VISIBLE (UV-VIS)

La espectroscopia UV-Vis se emplea normalmente en la determinación cuantitativa de soluciones de iones metálicos y compuestos orgánicos muy conjugados.

Esta técnica emplea radiación electromagnética en la región del ultravioleta-visible en el que las moléculas pueden absorber esta radiación provocando la promoción de un electrón a un estado excitado.

El instrumento empleado, llamado espectrofotómetro UV-Vis, mide la intensidad de la luz que pasa a través de la muestra (I) y la compara con la intensidad antes de atravesar la muestra (I_0). Esta fracción de radiación que ha logrado traspasar la muestra (I/I_0) se denomina transmitancia (T) y se relaciona con la absorbancia mediante la siguiente expresión: $A = -\log(T)$.

En términos prácticos, se suele utilizar la absorbancia, por estar linealmente relacionada con la concentración por la Ley de Beer-Lambert:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot L \quad \text{Ecuación 3.3}$$

Donde ε es una constante conocida como absorptividad molar o coeficiente de extinción, L es la longitud de ruta a través de la muestra y c la concentración de las especies absorbentes. Es decir, gracias a la medida de la absorbancia de una muestra es posible calcular la concentración de una sustancia en la misma. Mediante esta técnica, se cuantificó la concentración tanto en el retenido como en el permeado de los colorantes utilizados en OSN.

Los análisis se llevaron a cabo con un espectrofotómetro V-670 Jasco perteneciente al Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente. Este equipo consta de doble haz y un monocromador de manera que se puede medir en la región de longitud de onda comprendida entre 190 y 2700 nm.

CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA EFICACIA (HPLC, “HIGH-PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY”)

La cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC) se utiliza para separar y cuantificar los componentes de una mezcla. Esta separación se basa en los diferentes tipos de interacciones químicas y físicas que se dan entre los compuestos con la fase móvil y la fase estacionaria, lo que hace que estos se detecten a distintos tiempos.

Mediante esta técnica se cuantificó la concentración de diclofenaco o naproxeno presente en el retenido y el permeado tras el proceso de nanofiltración en medio acuoso. El análisis se llevó a cabo en un equipo de HPLC Water 2487 Isocratic con

un detector UV/Vis fijado a una longitud de onda de 284 nm y equipado con una columna C18 SunFire (4.6x250 mm, 5 μ m), perteneciente al CREG. Como fase móvil, se utilizó una mezcla de acetonitrilo (Scharlab, HPLC grade) y disolución acuosa de trietilamina (TEA, Sigma-Aldrich $\geq 99\%$) al 0.2% en proporción 60:40 (v/v) a pH=2.75 ajustado con ácido fosfórico al 85% (Acros Organics, ACS grade).

3.3.1.3.- Análisis termogravimétrico (TGA, “Thermogravimetric Analysis”)

El análisis termogravimétrico (TGA), permite medir de manera continua la variación de peso de una muestra frente al tiempo o la temperatura, eligiendo una atmósfera específica (N_2 o aire), cuando se le aplica un programa de temperatura controlada. Esta técnica permite determinar la composición de materiales, predecir su estabilidad térmica o determinar la cinética de una reacción cuando la curva TG describe un proceso bien definido.

Este análisis se utilizó para comprobar la correcta activación de los MOF sintetizados, esto es, si los poros estaban libres de disolvente y ligando orgánico. El equipo utilizado fue un Mettler Toledo TGA/DSC 1 SF/755 perteneciente al CREG. Las muestras se colocaron en crisoles de alúmina de 70 μ l de capacidad y se trataron con una rampa de 10 $^{\circ}$ C/min de 35 a 700 $^{\circ}$ C en aire con un flujo de 80 cm^3 (STP)/min.

3.3.1.4.-Microscopía

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM, “SCANNING ELECTRON MICROSCOPY”)

La microscopía electrónica de barrido (SEM), es una técnica que se basa en la obtención de imágenes gracias al bombardeo de un haz de electrones sobre la muestra. El equipo cuenta con un dispositivo (filamento) que genera un haz de electrones para iluminar la muestra y con diferentes detectores se recogen después los electrones generados de la interacción con la superficie de la misma para crear una imagen que refleja las características superficiales de la misma, pudiendo proporcionar información de las formas y texturas de sus constituyentes.

Las imágenes fueron tomadas con el microscopio electrónico de barrido FEI Inspect F20 del Laboratorio de Microscopías Avanzadas (LMA) de la Universidad de Zaragoza. Este equipo puede generar imágenes de electrones secundarios y de electrones retrodispersados acelerados con tensiones de 0.2 a 40 kV, además de tener una resolución máxima de 3.5 nm. Las muestras se recubrieron previamente con una fina capa de oro/platino para hacerlas conductoras. Con esta técnica se caracterizaron tanto los materiales en polvo sintetizados como las membranas fabricadas. Para visualizar las secciones transversales de las membranas, estas se fracturan en seco después de su inmersión en nitrógeno líquido.

A este microscopio, se le puede acoplar una fuente de iones de Ga^+ conocida como haz de iones focalizado (FIB, “Focus Ion Beam”). Este haz de iones destruye

parte de la muestra cuando impacta sobre la superficie de la misma, lo que permite cortar la muestra con gran precisión. Esta técnica se empleó para la fabricación de lamelas de determinadas membranas para su caracterización mediante STEM. El equipo utilizado fue un Cryogenic Dual Beam Nova 200 del LMA.

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM, “TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY”)

En la microscopía electrónica de transmisión, también se utiliza un haz de electrones, pero con la diferencia de que en este caso el detector se encuentra debajo de la muestra y la imagen se forma a partir de los electrones que atraviesan la misma. Es por ello por lo que la muestra debe ser ultrafina.

Esta técnica se empleó para comprobar la dispersión de los materiales embebidos en la capa de poliamida. Para ello, un trozo de PA con nanopartículas se separó del soporte de poliimida y se colocó sobre una rejilla de cobre con recubrimiento de película de carbono. Las imágenes fueron tomadas con un microscopio electrónico de transmisión modelo FEI TECNAI T20 perteneciente al LMA de la Universidad de Zaragoza. Este microscopio opera a 200 kV con una resolución punto a punto de 2.4 Å.

Con el mismo microscopio se puede llevar a cabo la difracción de electrones, que permite identificar la estructura que tiene la muestra y que fue utilizada en el caso de los MOF para comprobar su cristalinidad.

También se obtuvieron imágenes de microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM, “Scanning transmission electron microscopy”) de una lamela para observar la interfaz poliimida/MIL-101(Cr)/poliamida. Para este propósito se utilizó una estación de soporte criogénico en un microscopio FEI Tecnai F30 operado a 300 kV. Esta lamela fue preparada mediante Dual-Beam.

MICROSCOPIA DE SONDA LOCAL DE FUERZA ATÓMICA (AFM, “ATOMIC FORCE MICROSCOPY”)

La microscopia de fuerza atómica es una técnica de estudio superficial. En ella, una sonda puntiaguda (cantiléver) rastrea la superficie de la muestra registrando las fuerzas de interacción que hay entre la punta y la muestra cuando están muy próximas obteniéndose así una imagen de la topografía de la muestra con una elevada resolución.

Esta técnica se utilizó para calcular la rugosidad de algunas de las membranas fabricadas. Esta rugosidad se puede caracterizar mediante la determinación de dos parámetros: la rugosidad media (R_a) y la rugosidad media cuadrática (RMS). La definición de ambos es la siguiente:

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i \quad (\text{Ecuación 3.4})$$

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2} \quad (\text{Ecuación 3.5})$$

Donde n es el número de puntos que se tiene en cuenta para el cálculo e y es la desviación de la media del punto i .

El equipo usado fue un Veeco Multimode 8 perteneciente al LMA. Las medidas se tomaron al aire en modo “tapping” con una velocidad de barrido de 1 Hz y una frecuencia de oscilación de 300 Hz.

3.3.1.5.-Adsorción de nitrógeno

La adsorción de gases es una técnica de análisis que proporciona información sobre las propiedades texturales de un sólido como su superficie específica y su volumen y tamaño de poros.

Esta técnica se basa en la fisisorción de un gas, en este caso N_2 , aunque se pueden utilizar otros gases como CO_2 o Argón. Al ponerse en contacto el gas con la superficie de un sólido, se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede recoger en una isoterma de adsorción. La superficie específica, así como el volumen y distribución de tamaño de poros, pueden obtenerse a partir del análisis adecuado de estas isotermas de adsorción, para lo cual se han desarrollado diversos métodos.

Esta técnica se empleó para conocer la superficie específica y volumen de poros de los MOF sintetizados mediante el método BET (“Brunauer-Emmett-Teller”). Para ello se utilizó un equipo Micromeritics Tristar 3000 perteneciente al CREG. Antes del análisis, los MOF se desgasificaron a 200 °C durante 8 horas con una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

3.3.1.6.-Ángulo de contacto

El ángulo de contacto mide el ángulo que forma un líquido (en este caso agua destilada) al entrar en contacto con un sólido. En este trabajo, se utilizó para estudiar el cambio de hifrofilicidad/hidrofobicidad de las membranas tras la incorporación tanto de los MOF como del rGO-ODA. Las medidas se llevaron a cabo en un equipo Krüss DSA 10 MK2 a 20 °C perteneciente al CREG.

3.3.1.7.-Contenido en gel (“gel content”)

El contenido en gel proporciona una medida de la estabilidad química que un polímero posee en un disolvente y a su vez, una estimación del grado de entrecruzamiento del mismo. A mayor contenido en gel, mayor estabilidad del polímero en dicho disolvente y mayor es su grado de entrecruzamiento. En esta tesis se utilizó para comprobar si existían diferencias entre el postratamiento de las membranas con DMF o con DMSO. Para ello, se sumergió una membrana en cada disolvente durante 2 semanas, tiempo tras el cual se retiró de este y se secó a conciencia con un papel absorbente. El contenido en gel (GC) se calculó como sigue:

$$GC = \frac{M_{wet}}{M_{dry}} \cdot 100 \quad (\text{Ecuación 3.6})$$

Donde M_{wet} es el peso de la membrana tras las dos semanas y M_{dry} es el peso inicial de la membrana.

3.3.2.-Nanofiltración

En este apartado se describe el sistema de nanofiltración utilizado en la medición de todas las membranas sintetizadas en este trabajo, en concreto, se midieron en un sistema en discontinuo o “dead-end”. En este tipo de configuración, la alimentación se hace pasar a través de la membrana ejerciendo una presión perpendicular a ella. Ambos sistemas de nanofiltración, el utilizado durante la estancia en The University of Manchester y en la Universidad de Zaragoza son análogos.

Dependiendo del tipo de membrana, esta se evaluó en medio acuoso con fármacos y/o en OSN con colorantes. En la

Tabla 3.1 se muestra el/los disolvente/s y el/los soluto/s empleados en cada caso. El tamaño de estos solutos es el siguiente:

- Naranja de acridina o “Acridine Orange” (AO, Sigma-Aldrich, 55%): 265 Da.
- Amarillo atardecer o “Sunset Yellow” (SY, Sigma-Aldrich, 90%): 452 Da.
- Rosa de Bengala o “Rose Bengal” (RB, Sigma-Aldrich, 95%): 1017 Da.
- Diclofenaco (DCL, TCI, 98%): 296 Da.
- Naproxeno (NAP, Fluorochem, 98%): 230 Da.

En el caso de los colorantes (AO, SY y RB) la concentración de la alimentación fue de 20 mg/L y para los fármacos se utilizó una concentración de 1 mg/L.

Tabla 3.1: Relación de disolventes y solutos empleados en la evaluación de cada tipo de membrana preparada.

Membrana	Disolvente	Soluto
TFC	Agua	Diclofenaco Naproxeno
	EtOH	“Acridine Orange” “Sunset Yellow” “Rose Bengal”
	MeOH	“Sunset Yellow”
TFN ZIF-93	Agua	Diclofenaco Naproxeno
	MeOH	“Sunset Yellow”
TFN ZIF-8	MeOH	“Sunset Yellow”

Membrana	Disolvente	Soluto
TFN UiO-66	MeOH	“Sunset Yellow”
TFN HKUST-1	Agua	Diclofenaco Naproxeno
TFN rGO-ODA	EtOH	“Acridine Orange” “Sunset Yellow” “Rose Bengal”
PA/ZIF-93 BTFC	Agua	Diclofenaco Naproxeno
PA/HKUST-1BTFC	Agua	Diclofenaco Naproxeno

En la Figura 3.8 se muestra el sistema experimental de nanofiltración y el módulo empleados. El módulo utilizado es de acero inoxidable de la marca Sterlitech modelo HP4750. El área efectiva de la membrana (que se corta en discos de 14 cm²) es de 12 cm² y el volumen de alimentación es de 250 mL. Todos los experimentos se llevan a cabo a 20 bar y 23 °C.

Una vez colocada la membrana en el módulo, este se coloca sobre una placa agitadora para evitar la precipitación del soluto disuelto en la alimentación, se abre la válvula de entrada de gas (1) y después, con la válvula reguladora de presión (2) se incrementa suavemente la presión hasta alcanzar los 20 bar de trabajo. El permeado se recoge en un matraz aforado de 250 mL (3) y de forma periódica con la ayuda de una probeta, se toman medidas hasta alcanzar valores estables en el caudal obtenido. Este valor será el que se utilizará para calcular el caudal de permeado (ecuación 2.2). Una vez estabilizado el flujo, se recoge una muestra de permeado y otra de retenido para su análisis. En el caso de los colorantes, se recogen 3 mL de permeado y de retenido que se dejan evaporar en la campana y se reemplazan por 3 mL de agua destilada. Estas muestras se analizan en el UV-Vis a la máxima longitud de onda del colorante en cuestión: 291 nm para el AO, 480 nm para el SY y 546 nm para el RB. Mientras en el caso de los fármacos, se recoge 1 mL de permeado y de retenido y se analizan en el HPLC bajo las condiciones descritas en el apartado 3.3.1.2. El cálculo del porcentaje de retenido se realiza aplicando la ecuación 2.3.

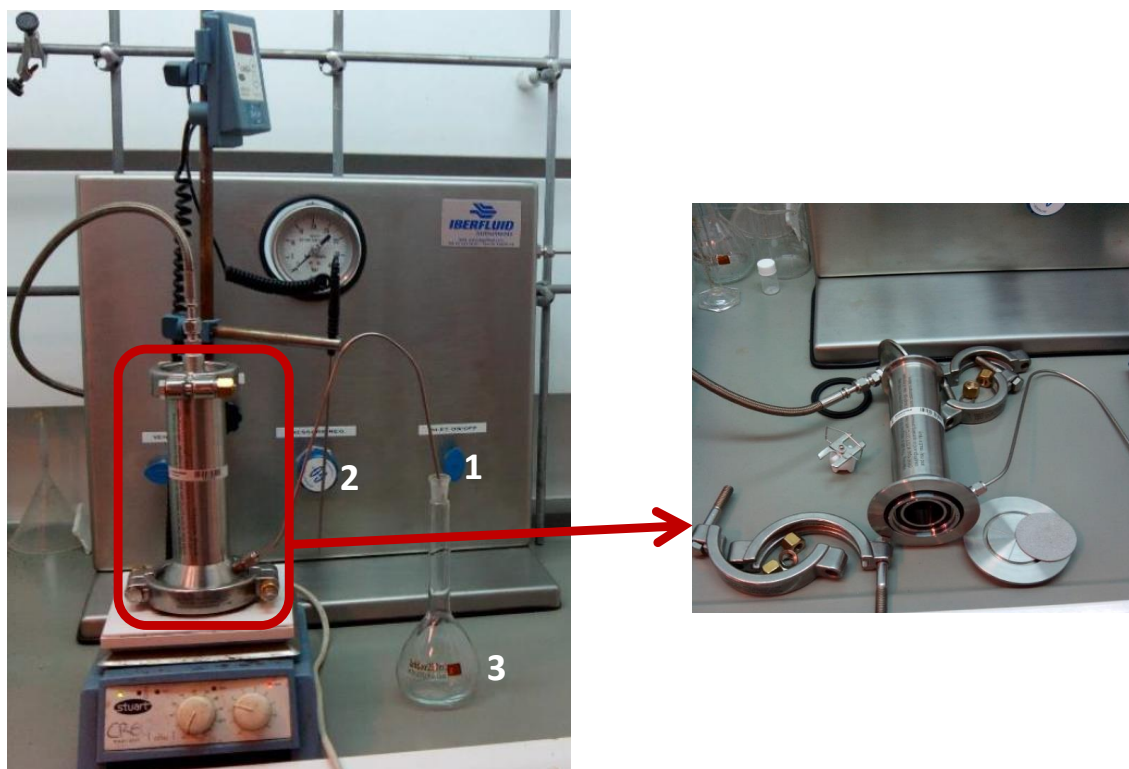


Figura 3.8: Sistema experimental de nanofiltración (izquierda) y módulo (derecha) empleados en la Universidad de Zaragoza.

Greener Processes in the Preparation of Thin Film Nanocomposite Membranes with Diverse Pore Size-MOFs for Organic Solvent Nanofiltration

4.1.-MOFs CHARACTERIZATION

4.2.-COMPARISON OF TFC MEMBRANES POST-TREATED USING DMF OR DMSO

4.3.-CHARACTERIZATION OF THE TFN MEMBRANES

4.4.-TFN MEMBRANE PERFORMANCE

Adapted from L. Paseta, M. Navarro, J. Coronas and C. Téllez, "Greener Processes in the Preparation of Thin Film Nanocomposite Membranes with Diverse Metal-Organic Frameworks for Organic Solvent Nanofiltration", *J. Ind. Eng. Chem.*, **2019**, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.04.057>

4.-Greener processes in the preparation of thin film nanocomposite membranes with diverse pore size-MOFs for organic solvent nanofiltration

Nanofiltration is a membrane separation process for liquids characterized by an operating pressure difference ranging from 5 to 40 bar and a molecular weight cut-off (MWCO) between 200 and 1000 Da.¹⁸⁹ While this technique has been widely used in water treatment processes,¹⁹⁰⁻¹⁹² it has recently received much attention for its application with organic solvents, the so-called organic solvent nanofiltration (OSN) process, with important economic, environmental and safety benefits.^{139,189}

The most competitive membranes in OSN are the so-called thin film composite (TFC) membranes, first developed by Cadotte.³ Although, thin film nanocomposite membranes (TFN, i.e. including fillers in the TFC membrane), first developed by Jeong et al.¹⁶¹ for reverse osmosis, have also been widely used for OSN^{8,139} obtaining an improvement in permeance without sacrificing rejection in comparison with TFC membranes. Nowadays several different nanoparticles are also used as fillers, namely TiO₂,^{169,193-194} MCM-41 silica,¹⁹⁵ graphene oxide¹⁹⁶ and a limited range of metal-organic frameworks (MOFs).^{9,144,197} The foregoing is related to the tendency of modification and improvement of the thin film membrane as well as the synthesis and applications related to the MOF.¹⁹⁸⁻²⁰⁰

The main drawback in the fabrication of TFN membranes is that the polymer necessary to prepare the support is usually soluble in highly toxic organic solvents, such as N,N-dimethylformamide (DMF), N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) or N,N-dimethylacetamide (DMAc).²⁰¹ Moreover, in the case of TFC and MOF-TFN membranes, DMF is commonly used in the post-treatment as an activating solvent (either by bath, filtration or a combination of both treatments).^{144,187,202} In recent years, the principles of Green Chemistry are implanting²⁰³ focusing on resource efficiency, nontoxicity and the environmentally friendly profile of solvents, and on the overall life cycle assessment of the product or process²⁰⁴.

Solvent selection guides, in particular Sanofi's,²⁰⁵ provide relevant information and rankings of commonly used solvents based on several features that must be considered when designing a "green" membrane. Health issues of solvents (acute, long-term and single target organ toxicity) are evaluated by REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemical substances) and, in particular, DMF, DMAc and NMP are classified as substances of very high concern (SVHC) in a list that is updated twice a year.²⁰⁶ Given other disadvantages of DMF such as corrosivity, a melting point at 18 °C and the formation of dimethylsulfide, REACH has proposed DMSO as an advisable substitute because of its low toxicity for human health. In turn, Sanofi classified DMSO as "substitution advisable" in contrast with DMF classified as "substitution requested".

However, very few publications have presented strategies for reducing the impact of membrane production. Of these, da Silva Burgal et al.²⁰⁷ used poly(ether ether ketone), a chemical resistant polymer that does not require cross-linking and dissolves in solvents that can be easily neutralized by water. Hua et al.²⁰⁸ carried out the synthesis of the selective layer using water as the reaction medium instead of hexane. Figoli et al.²⁰⁹ described many successful cases where DMSO was applied for the preparation of membranes. In particular, Soroko et al.¹⁵ developed a new route to synthesize TFC OSN membranes using DMSO as a polyimide (PI) solvent instead of DMF and Solomon et al.¹⁸⁷ used DMSO as the activating solvent for TFC membrane post-treatment instead of DMF. DMSO and DMF are considered to be interchangeable because of their similar Hansen solubility parameters and ability to dissolve both polyimide and polyamide.²⁰⁹ Furthermore, DMSO is the most environmentally friendly solvent among other PI diluents (DMF and NMP) in terms of its emissions and resource use. All these solvents were produced through the “methanol route”. Capello et al.²¹⁰ showed their Life Cycle Assessment and energy profiles, obtained by the Cumulative Primary Energy Demand (CED). DMF is produced in two steps requiring between 50 and 100 MJ-eq per kg of product. NMP requires four production steps and between 100 and 150 MJ-eq per kg of product. In contrast, DMSO is produced in only one step and causes the lowest CED with less than 50 MJ-eq per kg of product.

The aim of this section is the design of a greener processes for both TFC and MOF-TFN membranes preparation by the use of DMSO, a greener solvent than traditional ones, both to dissolve the polymer and to activate the membrane. In addition, continuing with the development of MOFs as fillers in TFN membranes, ZIF-8 and two other MOFs that to date have not been used as fillers in OSN: ZIF-93 and UiO-66 have been incorporated. These MOFs (whose structure and composition appear in Figure 4.1) differ in their pore size and hydrophilicity and provide the membrane with different performances in OSN application

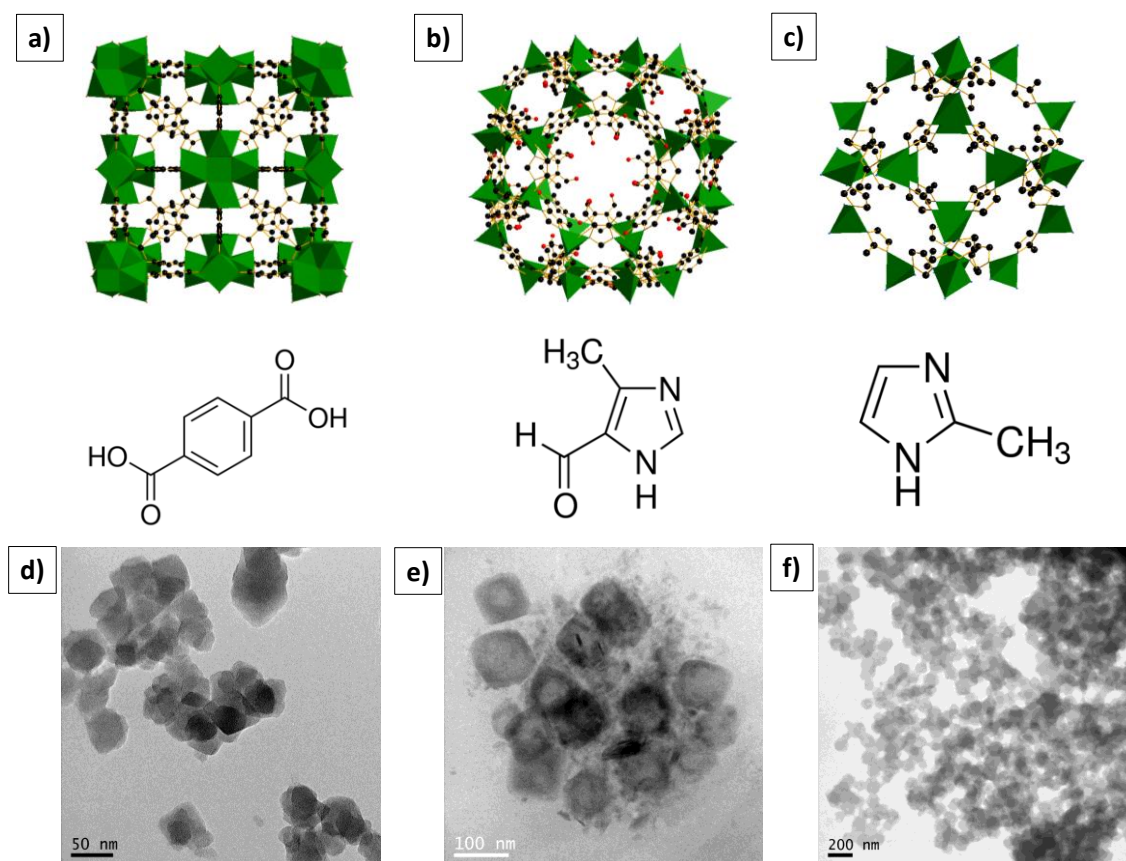


Figure 4.1: **a)** Building blocks of UiO-66 with the $Zr_6O_4(OH)_4$ clusters in green and chemical structure of the terephthalic acid, **b)** Building blocks of ZIF-93 with the Zn_4 tetrahedra in green and chemical structure of the 4-methyl-5-imidazolecarboxaldehyde linker and **c)** Building blocks of ZIF-8 with the Zn_4 tetrahedra in green and chemical structure of the 2-methylimidazole linker. Oxygen, nitrogen and carbon atoms are in red, blue and black, respectively. These structures were made with Diamond 3.2 using the corresponding CIF files.^{38,74,86} **d, e, f)** TEM images of **d)** UiO-66, **e)** ZIF-93 and **f)** ZIF-8.

4.1.-MOFs characterization

The XRD patterns of the MOFs prepared in this work (Figure 4.2) reveal their purity and crystalline structure after comparing them with the simulated ZIF-8, ZIF-93 and UiO-66 XRD patterns. Figure 4.1a-c shows the structure of these MOFs and their corresponding organic linker

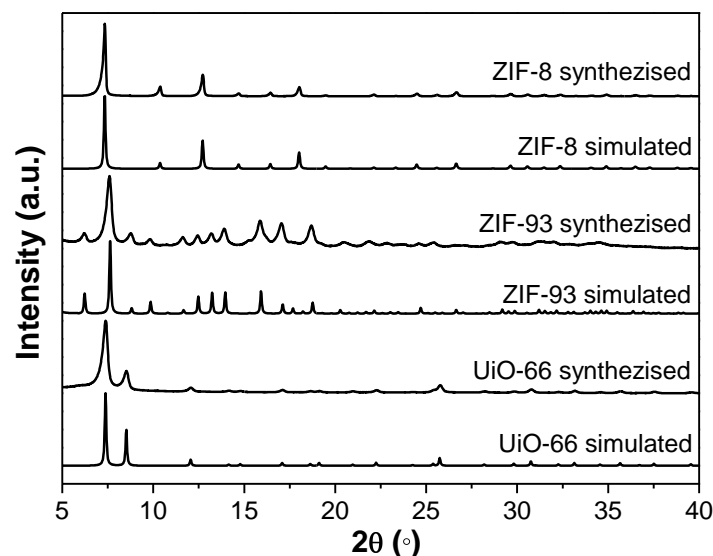


Figure 4.2: XRD patterns of UiO-66, ZIF-93 and ZIF-8 nanoparticles synthesized in this work compared with the simulated patterns. The simulated patterns were obtained using the corresponding CIF files.^{38,63,86}

The nanosized MOF crystals showed the expected morphology (Figure 4.1d-f and Figure 4.3) as described in the literature^{179-180,211} and were obtained with a narrow particle size distribution, ranging from 48 to 127 nm with a small standard deviation (9-18 nm) (Table 4.1). The order of particle size was UiO-66 (48 nm) < ZIF-93 (67 nm) < ZIF-8 (127 nm).

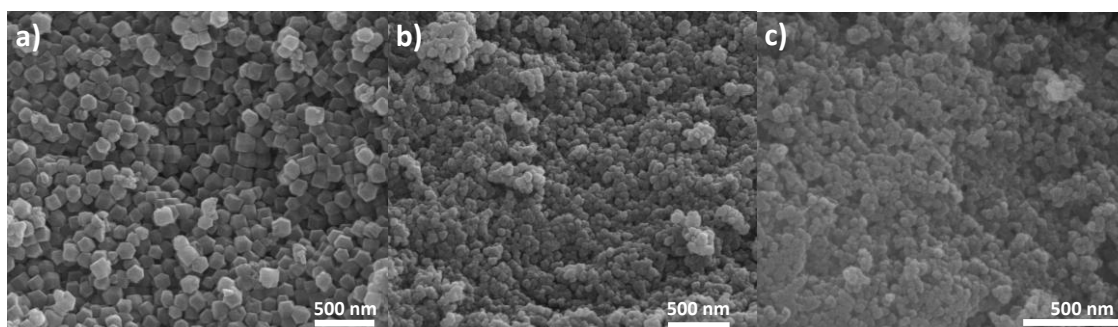


Figure 4.3: SEM images of MOF nanoparticles: a) ZIF-8; b) ZIF-93 and c) UiO-66.

Table 4.1: Particle size determined from the SEM images and BET area of the UiO-66, ZIF-93 and ZIF-8 synthesized in this work. The pore size (nm) is indicated as a reference.

MOF	Particle Size (nm)	BET specific surface area (m ² ·g ⁻¹)	Window aperture/cavity diameter(Å) ^{38,72,85,212}
UiO-66	48 ±9	971 ±13	6/7.5-12
ZIF-93	67 ±13	737 ±11	3.7/15.8
ZIF-8	127 ±18	1287 ±40	3.4/11.8

Thermogravimetric analyses in air atmosphere (Figure 4.4a) confirm that the MOF nanoparticles were correctly activated and neither the solvent nor unreacted linkers were inside the pores. The stability of the MOFs was in the order ZIF-93,

ZIF-8 and UiO-66 with the maximum mass loss rate of the polymer degradation at 393, 471 and 547 °C, respectively. Their BET specific surface areas (Table 1) were 737, 971 and 1287 m² g⁻¹ for ZIF-93, UiO-66 and ZIF-8, respectively. These values are in good agreement with the literature for UiO-66²¹³ and ZIF-8.²¹⁴ In the case of ZIF-93, the reported BET surface area in the literature was slightly higher (864-891 m²·g⁻¹),⁷⁴ which probably corresponds to larger ZIF-93 crystals. Moreover, their uptake curves correspond to type I isotherms, typical of microporous materials (Figure 4.4b), and at high relative pressure the nitrogen uptake is due to capillary condensation between the nanoparticles.

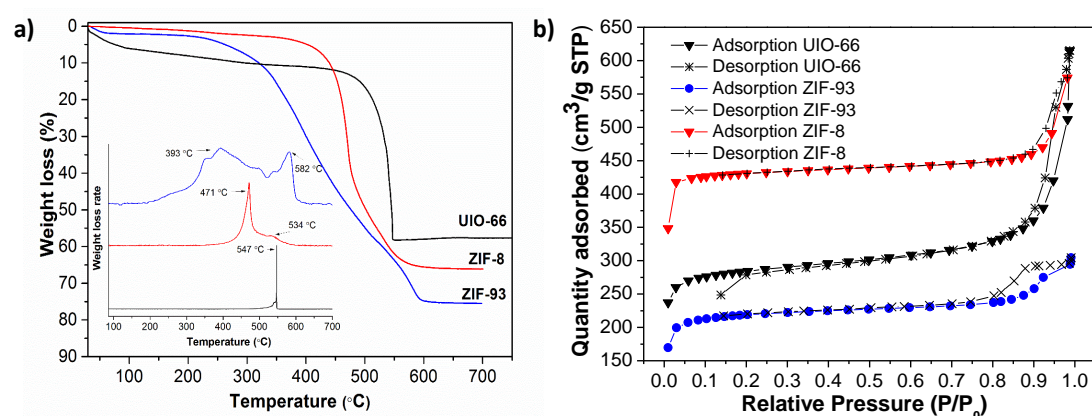


Figure 4.4: a) Weight loss curves and weight loss rate in air atmosphere of UiO-66, ZIF-93 and ZIF-8 nanoparticles and b) N₂ adsorption – desorption isotherms of the synthesized MOF nanoparticles.

4.2.-Comparison of TFC membranes post-treated using DMF and DMSO

TFC membranes were subjected to two different post-treatment procedures: 10 min in a solvent bath and after this 10 min of solvent filtration, using in both cases activating solvents with similar Hildebrand solubility parameters to the polyamide top layer, namely DMF and DMSO (23 (MPa)^{1/2}, 24.8 (MPa)^{1/2} and 26.6 (MPa)^{1/2} for PA, DMF and DMSO respectively).¹⁸⁷ The efficiency of these post-treatments in increasing the solvent permeance during OSN has been extensively demonstrated.^{9,144,187,202} Upon exposure to these solvents, low weight polyamide fragments are supposed to dissolve unblocking flux pathways. DMSO has been proved to be an excellent alternative to DMF to elaborate and activate TFC membranes in an environmentally friendly manner,^{15,215} as their analogous interaction, according to the HSP calculations between them (similar Ra value) and polyimide (during P84® casting) or polyamide (during bath and filtration post-treatments) (see Table 4.2).

4.-Greener processes in the preparation of thin film nanocomposite membranes with diverse pore size-MOFs for organic solvent nanofiltration

Table 4.2: Hansen parameter differences (R_a) calculated as described in Hansen,^{145,216} obtained by using HSP of each solvent and either PA or P84®.

	δ_D	δ_P	δ_H	R_a^a - solvent/PI	R_a^a - solvent/PA
DMSO	18.4	16.4	10.2	4.2	5.1
DMF	17.4	13.7	11.3	3.3	4.0
P84®	17.5	13.3	8.0		
PA	18.0	11.9	7.9		

^a Calculated according to $R_a^2 = 4(\delta_{D1} - \delta_{D2})^2 + (\delta_{P1} - \delta_{P2})^2 + (\delta_{H1} - \delta_{H2})^2$ where δ_{D1} , δ_{P1} and δ_{H1} and δ_{D2} , δ_{P2} and δ_{H2} are sets of parameters corresponding to PA or P84® hexane and activating solvent, respectively.

The SEM micrographs of the surface of TFC membranes post-treated with a 10 min DMF bath reveal the characteristic ridge and valley morphology of the polyamide layer (Figure 4.5a) while the membranes post-treated using DMSO show the polyamide layer with a slightly more nodular structure (Figure 4.5b). In any case, the polyamide layer was well formed and a difference in the post-treatment influence of the two solvents was not visible to the naked eye.

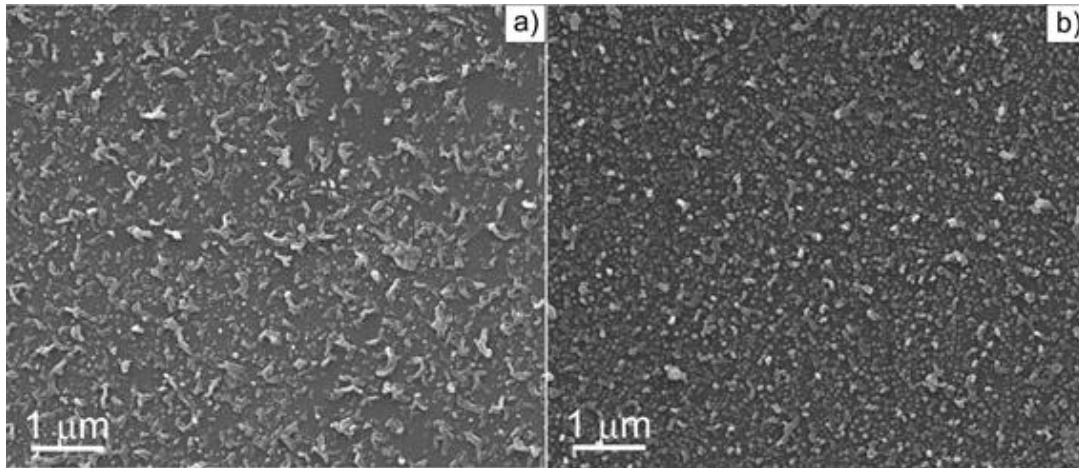


Figure 4.5: SEM of the surface of the TFC membranes post-treated using **a)** DMF as activating solvent; **b)** DMSO as activating solvent.

Upon analysing their surface roughness, the AFM results (2D and 3D images (see Figure 4.6), and R_a and RMS values) of four different areas of the TFC membranes show a smoother surface when post-treated with DMF than with DMSO. The RMS roughness for the TFC-DMF membrane is found to be $26.6 \pm 1.8 \mu m$ while the RMS value for the TFC-DMSO is slightly higher and shows a greater deviation, $39.9 \pm 7.7 \mu m$. However, the difference in their surface roughness did not provoke a difference in their hydrophobic properties, as the contact angle measurements (Table 4.3) were reported to be $76 \pm 3^\circ$ for both TFC membranes. Furthermore, the gel content parameters of the PI network post-treated with DMF or DMSO are very similar: 91.1 ± 1.3 and 92.2 ± 2.1 , respectively. The similar hydrophobicity and gel content parameters for both PI supports are related to a similar cross-linking density of the polymer network. As has been noted, there is not significant difference between the post-treatments performed by DMF or DMSO for activating TFC membranes.

4.-Greener processes in the preparation of thin film nanocomposite membranes with diverse pore size-MOFs for organic solvent nanofiltration

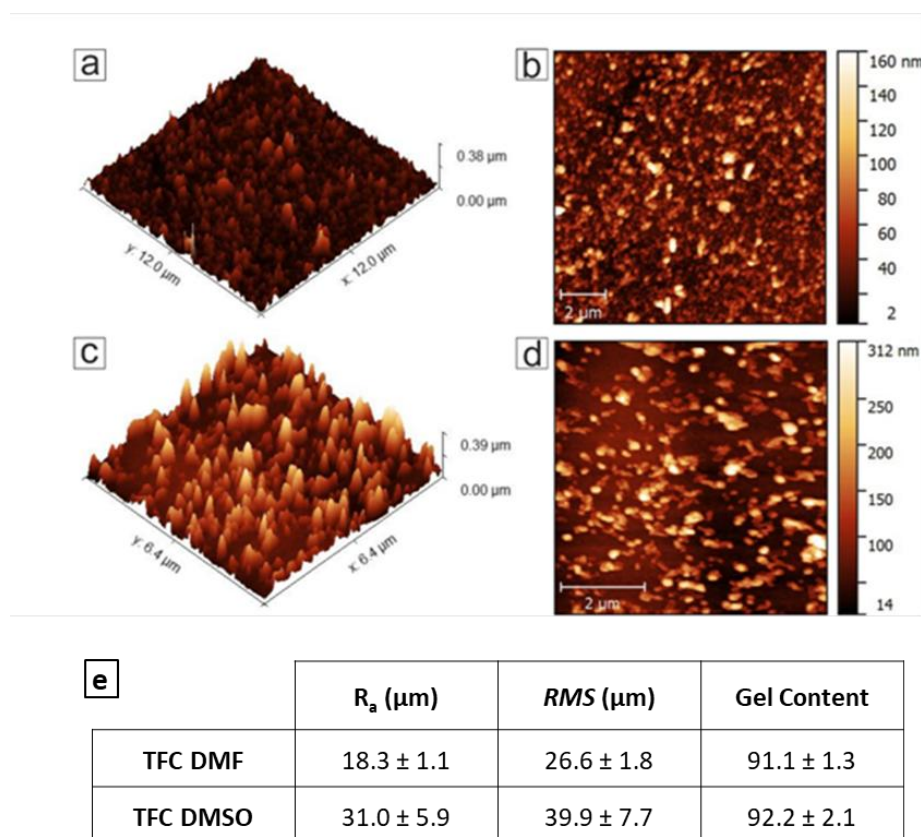


Figure 4.6: 3D (a, c) and 2D (b, d) AFM images of the surface of TFC membranes with a DMF (a, b) or DMSO (c, d) bath post-treatment and e) R_a , RMS and gel content values

Table 4.3: Contact angle measurements.

Membrane	Contact angle (°)
TFC DMF	76 ± 3
TFC DMSO	76 ± 3
TFN-ZIF-93	64 ± 4
TFN-ZIF-8	78 ± 2
TFN-Uio-66	65 ± 3

When DMF was used as the “activating” solvent (TFC DMF), the permeance and the rejection obtained after the bath post-treatment were $2.5 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ and 91.3%, respectively, and after filtration post-treatment $4.4 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ and 97%. Whereas using DMSO (TFC DMSO), these values were $3.7 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ and 91.7% after the bath treatment and $4.7 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ and 97.1% after filtration post-treatment (Figure 4.7). As can be seen, the permeances and rejections obtained using DMF or DMSO as the activating solvent are similar, even a bit better for DMSO which may be related to its slightly higher roughness. Accordingly, either

solvent can be used as an activating solvent, which is consistent with the results obtained by Solomon et al,¹⁸⁷ and which shows that a greener way to synthesize TFC is possible.

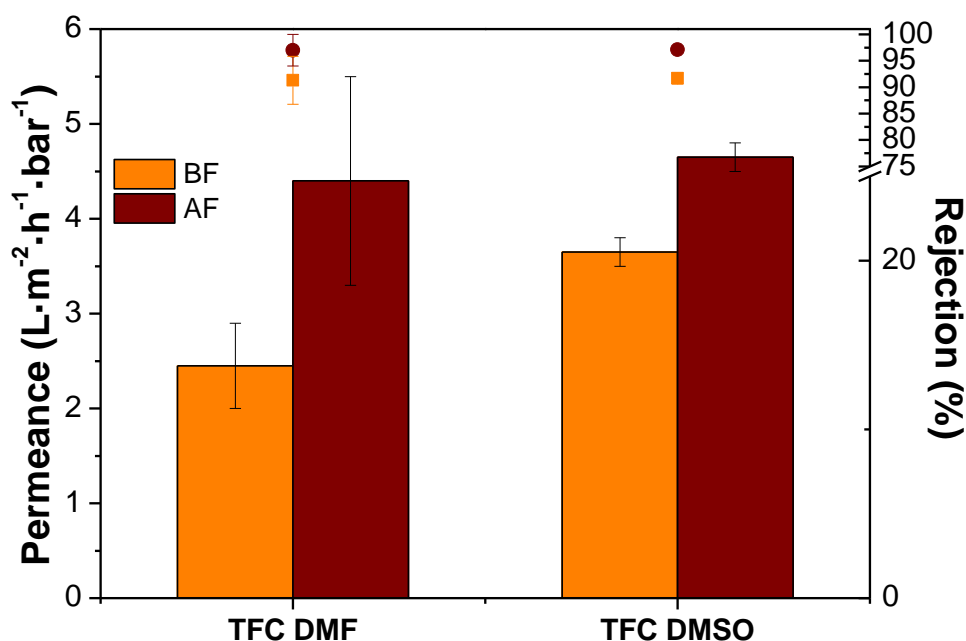


Figure 4.7: Performance of TFC membranes post-treated with DMF or DMSO in the nanofiltration of MeOH+SY, before (BF) and after (AF) filtration post-treatment.

4.3.-Characterization of TFN membranes

ZIF-8, ZIF-93 and UiO-66 nanoparticles were used as fillers to prepare the TFN membranes. Surface and cross-section SEM micrographs of all the TFN membranes prepared are represented in Figure 4.8. Nodular and ridge-and-valley morphologies from the polyamide layer are clearly seen but the dispersed fillers are difficult to differentiate. In addition, the thickness of the thin polyamide-MOF layer cannot be inferred from the cross-section images.

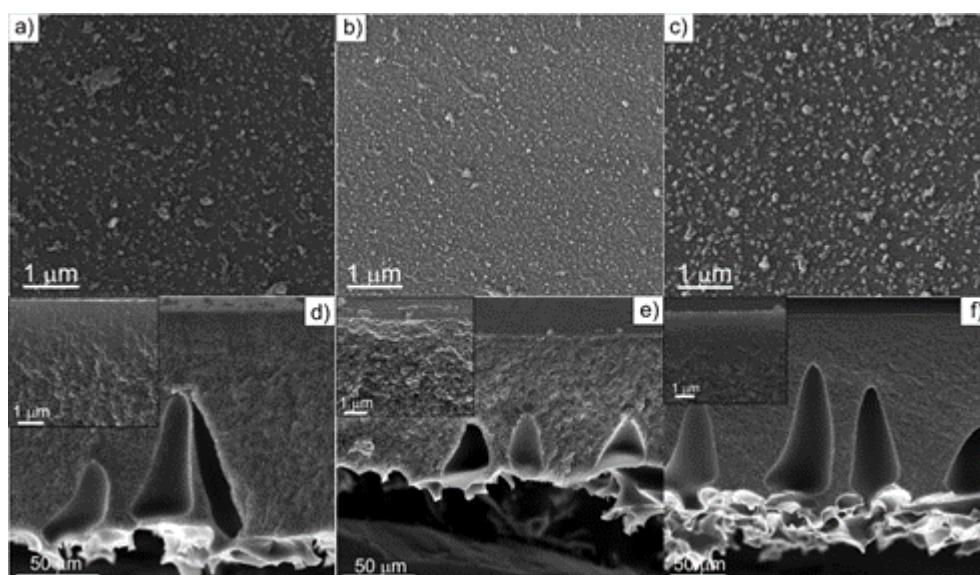


Figure 4.8: a-c) Surface SEM micrographs and d-f) cross-section SEM micrographs of the TFN membranes: a) and d) TFN-ZIF-93; b) and e) TFN-Uio-66; c) and f) TFN-ZIF-8.

In order to determine the polyamide-MOF layer thickness, samples prepared ad hoc for each MOF was observed by SEM (Figure 4.9). In the case of ZIF-8, the thickness of this layer was around 100 nm (Figure 4.9a), what it is in good agreement with the observed by Sánchez-Laínez et al.,⁵⁶ whereas for both ZIF-93 and UiO-66 (Figure 4.9b,c) with smaller particle size, the thickness were around 35 nm. For a TFC membrane prepared in a similar way the thickness was approximately 50 nm.⁵⁶

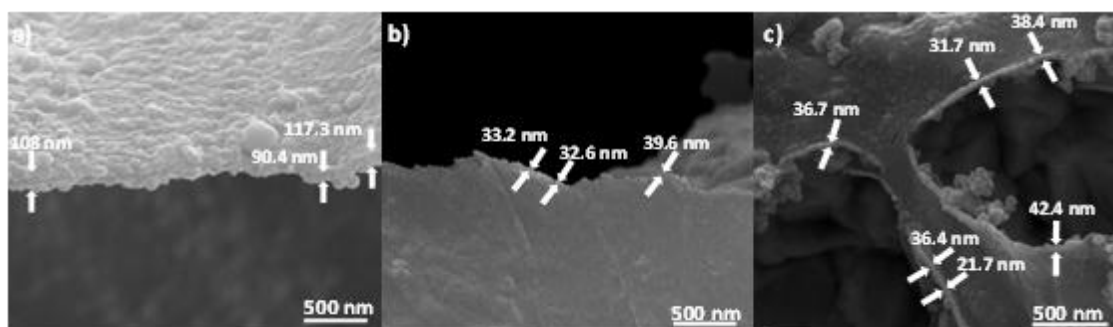


Figure 4.9: SEM images of the PA+MOF layer for the MOF. a) ZIF-8; b) ZIF-93 and c) UiO-66.

TEM images (Figure 4.10a, c, e) of the PA samples prepared ad hoc show how MOF nanoparticles (NPs) are dispersed inside the thin PA layer, maintaining their morphology. We can infer a similar distribution of the MOF nanoparticles in the TFN-ZIF-8 and TFN-Uio-66 membranes, although a lower coverage can be observed in the case of the TFN-ZIF-93 membrane.

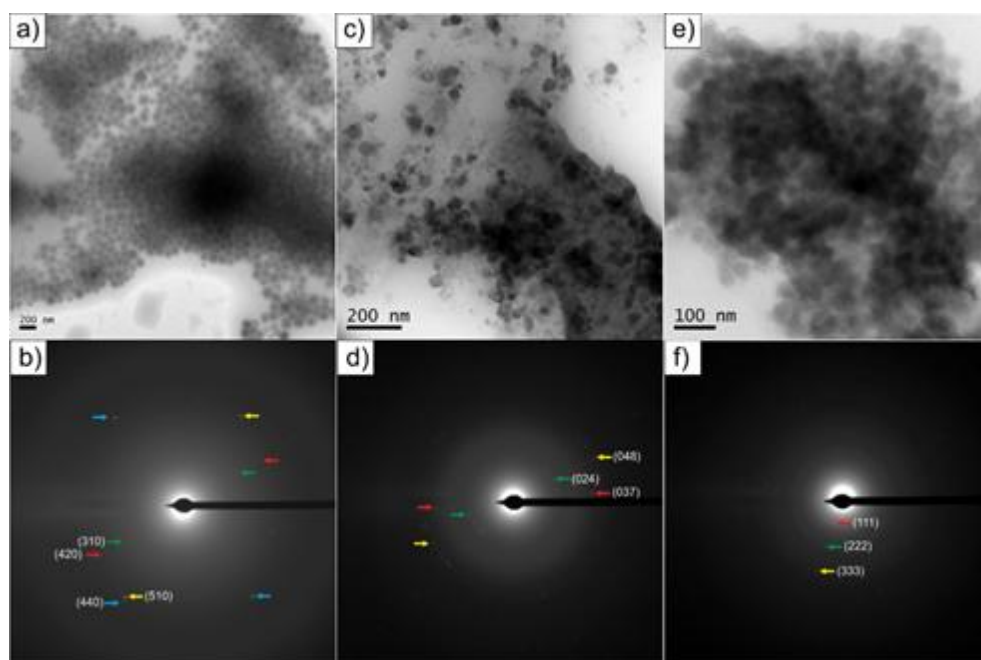


Figure 4.10: a, c, e) TEM images of the PA thin film with the MOFs embedded and b, d, f) Electron diffraction patterns of the MOFs from the previous images, indexed according to the crystal structure of: a, b) ZIF-8;³⁸ c, d) ZIF-93⁷⁴ and e, f) UiO-66.⁹⁶ The planes observed correspond to the MOF structure in each case. The diffraction spots are pointed with colored arrows.

XRD patterns of the TFN membranes (Figure 4.11) did not reveal the presence of the MOF NPs after the IP process to form the PA thin layer because they could not diffract with sufficient intensity for their reflections to be detected, due to their low content in the composites.

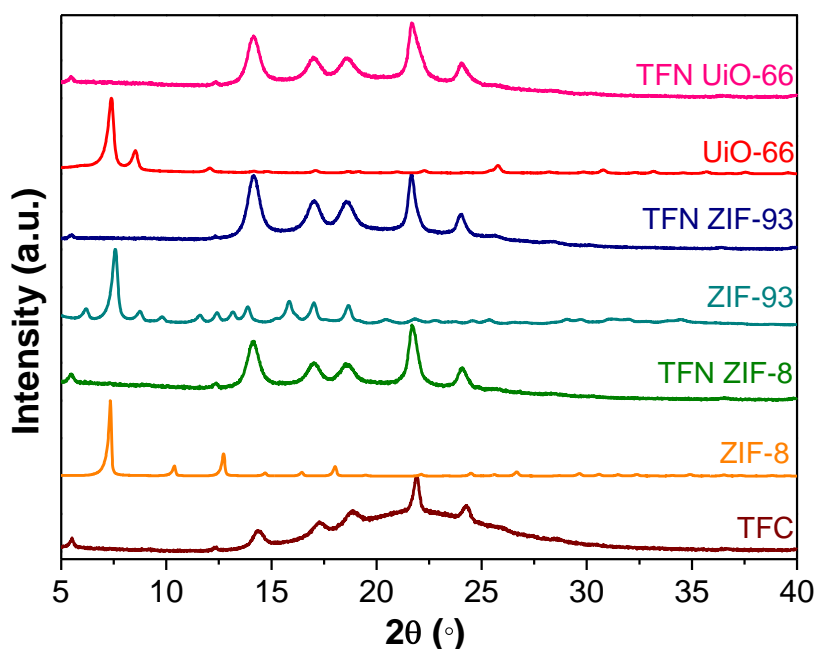


Figure 4.11 XRD patterns of MOF and TFN and TFC membranes.

Therefore, the verification of the maintenance of the crystal structure of the three MOFs embedded in the PA layer after the interfacial polymerization process was performed by applying electron diffraction to the PA plus MOF samples mounted

on TEM grids, as seen in Figure 4.10a, c, and e. **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**b shows the electron diffraction pattern of ZIF-8, with the spots indexed as the (310), (420), (510) and (440) diffractions (d-spacings of 5.4, 3.8, 3.3 and 3.0 Å, respectively). In addition, **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**d shows the electron diffraction pattern of ZIF-93, with the spots indexed as the (024), (037) and (048) diffractions (d-spacings of 6.5, 3.8 and 3.2 Å, respectively). Finally, **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**f displays the electron diffraction pattern of UiO-66, with the spots indexed as the (111), (222) and (333) diffractions (d-spacings of 11.9, 5.9 and 3.9 Å, respectively). The intensity of these spots was weak since the energy of the beam quickly degraded the samples and MOF NPs were included inside the amorphous PA thin film. Therefore, the crystal structure of MOF NPs seems to be maintained after the interfacial polymerization process.

FTIR and XPS analyses were conducted in order to provide information about the compositional elements and functional groups of the polyamide surface. ATR-FTIR spectra of the cross-linked asymmetric P84® support, TFC and TFNs are shown in Figure 4.12. The peaks at 1378 cm⁻¹ and 1731 cm⁻¹ in Figure 4.12a, marked with asterisks, correspond to the C-N and C=O bonds, respectively, of the cross-linked P84® support¹⁸⁷. These peaks are substantially less intense in the TFC spectrum because the polyamide thin film had been properly formed. In consequence, new peaks that correspond to amide functionalities¹⁸⁷ and polyamide layer formation appear at 1639 cm⁻¹ (amide I, C=O stretching vibration), 1537 cm⁻¹ (amide II, C-N stretching) and 1465 cm⁻¹ and 1405 cm⁻¹ (amide functionalities). In the case of the ATR-FTIR spectra of the TFN membranes, the subtraction of the TFC spectrum allowed us to highlight the MOF NPs presence, while maintaining the polyamide characteristic peaks. This indicates that the polyamide thin film was formed in the presence of MOF nanoparticles. Characteristic absorption bands of the UiO-66 are highlighted in the ATR-FTIR spectra (1398 cm⁻¹ due to the stretching mode of the carboxylate group, 744 cm⁻¹ to the C-H bending and 663 cm⁻¹ to the Zr-μ₃-O stretching) (Figure 4.12b) and can be clearly seen in the TFN-UiO-66 sample, especially after the TFC subtraction. In the case of ZIF-93 samples (Figure 4.12c), typical peaks for ZIF-93 (1633–1658 cm⁻¹, aldehyde group) were observed in addition to other stretch bands of the ZIF-93. Regarding the ZIF-8 samples (Figure 4.12d), the C=N band for ZIF-8 at 1580 cm⁻¹ is well pronounced even in the TFN-ZIF-8 sample. These findings reveal the presence of MOF NPs in all the TFN membranes.

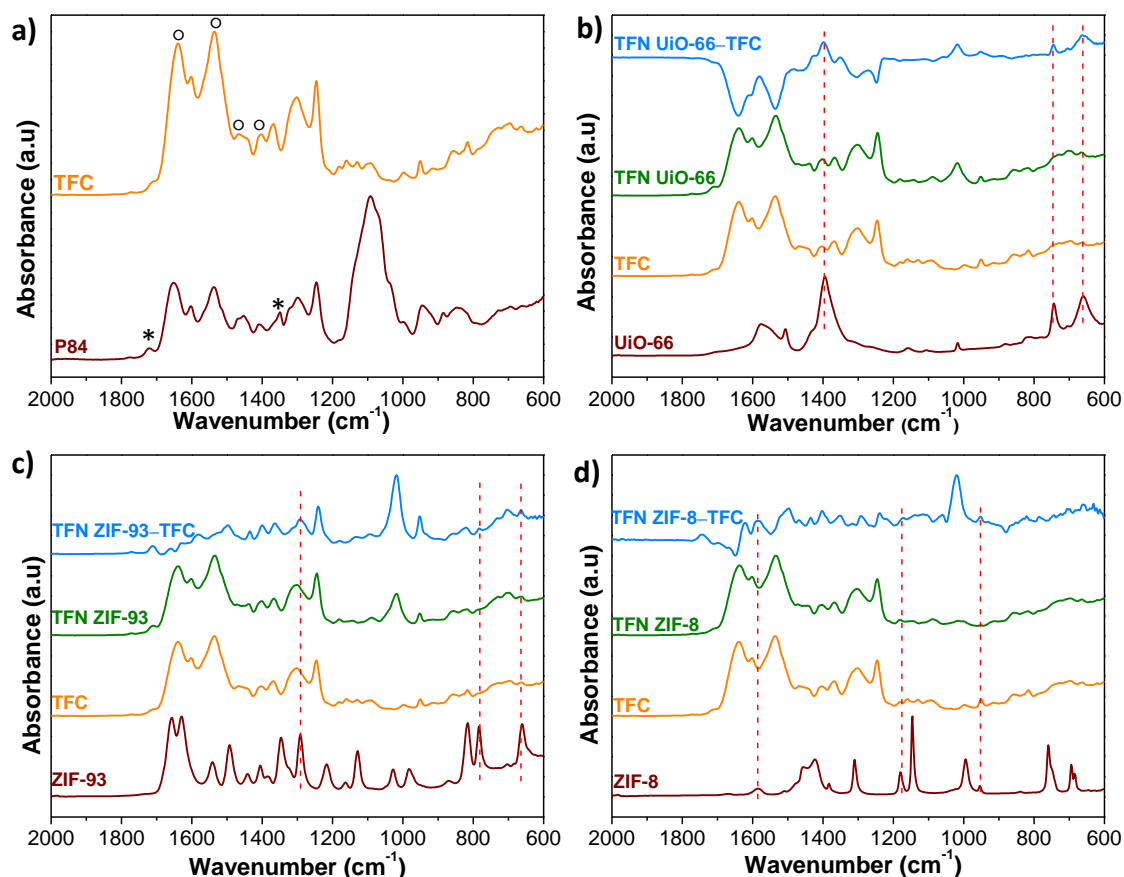


Figure 4.12: ATR-FTIR spectra of the MOFs synthesized in this work, cross-linked P84® support, TFC membranes, TFN membranes and TFN membranes after subtraction of the TFC membrane spectrum. **a)** P84® and TFC membrane comparison, **b)** UiO-66 samples, **c)** ZIF-93 samples and **d)** ZIF-8 samples.

The chemical composition of the membrane surface (about 10 nm deep, where only polyamide and MOF NPs are located) was further characterized by XPS to confirm the existence of MOF NPs and quantify their abundance in the TFN membranes (Table 4.4). UiO-66, ZIF-93 and ZIF-8 concentrations in the top PA layer are 17.7%, 6.0% and 18%, respectively, being representative data of the entire membrane surface as the area of XPS analysis is $700 \times 300 \mu\text{m}$ under the previously described conditions.

Moreover, when the surface of the TFN membranes was analysed by XPS, the oxygen (O 1s), nitrogen (N 1s) and carbon (C 1s) peaks from the PA thin layer were registered. After correcting the presence of MOFs, differences in the C/N and O/N ratios were found which reflect various degrees of cross-linking of the PA layer.¹⁹⁷ A high degree of cross-linking in the PA layer could be a requisite to increase dye rejection.¹⁵¹ It is noteworthy that the C/N and O/N ratios in the case of the TFN-ZIF-8 membrane (after subtracting element contribution from UiO-66, ZIF-93 and ZIF-8) are the highest, indicating a lower degree of cross-linking of the PA layer. The size of the ZIF-8 crystals ($127 \pm 18 \text{ nm}$) may have been the reason for the existence of voids between the MOF NPs and PA layer that could have reduced the external cross-linking degree of the TFN-ZIF-8 membrane. Nonetheless, these

superficial defects were with no effect on the OSN performance, as will be explained in due course.

Table 4.4: C/N and O/N ratios, and MOF content (%) of the surface of the TFN membranes estimated from the atomic concentrations of C, N, O and metal (Zn or Zr) obtained by XPS analysis.

TFN membrane	Metal (%) ^a	C/N ^b	C/N ^c	O/N ^b	O/N ^c	MOF content (%) ^d
UiO-66	0.88	8.2	7.4	2.0	1.4	17.7
ZIF-93	0.28	7.2	7.7	1.0	1.0	6.0
ZIF-8	1.11	8.5	15.2	1.9	3.9	18.0

^aMetal atomic concentration obtained by XPS.

^bElement overall atomic ratio obtained directly with values from XPS.

^cCorrected C/N and O/N ratio, excluding element concentrations from UiO-66, ZIF-93 and ZIF-8, based on chemical structure of UiO-66 (Zr₆O₄(OH)₄(C₈H₄O₄)₆), ZIF-93 (ZnC₁₀H₁₀N₄O₂), and ZIF-8 (ZnC₈H₁₂N₄).

^dMOF contents were estimated from composition of metals.

Combining XPS analysis and Ar⁺ ion sputtering enables an in-depth profile study to be carried out of the metal concentration and, therefore, of the distribution of MOF NPs along the PA thin film. It is important to note that because of the coexistence of different TFN components (polyamide, polyimide and MOF NPs), the number of etching cycles cannot be translated into layer thickness. Figure 4.13 shows the atomic percentage of Zn or Zr obtained after applying successive etching cycles from the surface of each TFN membrane until the metal composition started to decrease and the PA-PI interface presumably approached. ZIF-8 with the highest nanoparticle size (127 ±18 nm) is located mainly at the top part of the PA layer, whereas UiO-66 NPs, with a lower nanoparticle size (48 ±9 nm), goes deeper into the PA layer. TEM images (Figure 4.14a and 4.14e) indicate that UiO-66 and ZIF-8 are both well dispersed in the PA thin layer. However, the TFN-ZIF-93 membrane recorded the lowest MOF content (Table 4.4) and ZIF-93 NPs (67 ±13 nm) is located mainly at the surface of the PA layer. As Figure 4.14c shows, ZIF-93 NPs are heterogeneously distributed and this could explain the low MOF content in the surface of the TFN membrane and within the PA layer.

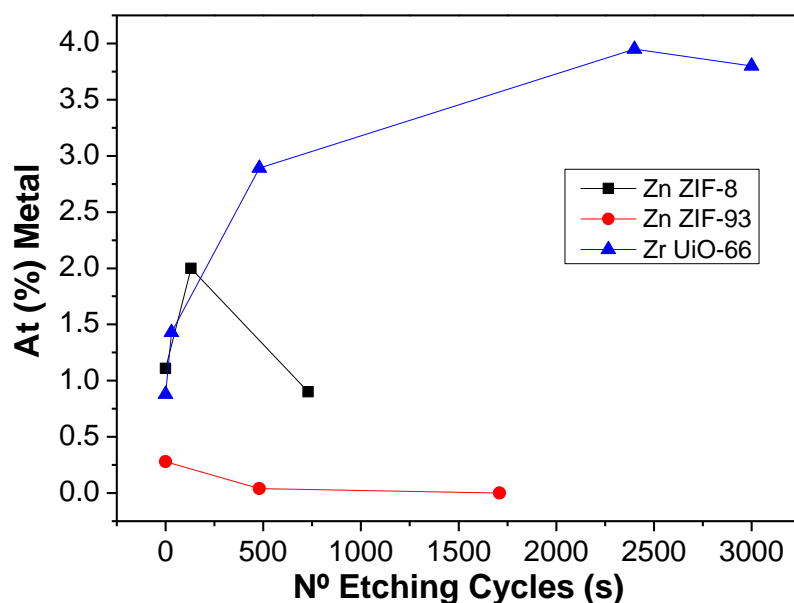


Figure 4.13: Atomic percentage of metal (Zn or Zr) along an in-depth profile study (etching cycles in seconds) from the surface of each TFN membrane (TFN-UiO-66, TFN-ZIF-93 and TFN-ZIF-8).

Interactions between MOF (using the linker)¹⁴⁵ and PA can be considered in terms of Hansen solubility parameters (HSP) distance (Ra) (Table 4.5). The lowest Ra values calculated for MOF linker-PA layer correspond to ZIF-93 which suggests a good interaction between the PA layer and this MOF.

Table 4.5: Hansen solubility parameter distance (Ra) calculated as described in Hansen,²¹⁶ obtained by using HSP of each solvent and PA.

	δ_D (MPa ^{0.5})	δ_P (MPa ^{0.5})	δ_H (MPa ^{0.5})	Ra - PA/ Linker ^d
Polyamide (PA)	18.0	11.9	7.9	-
UiO-66 linker^a	20.0	7.2	12.8	7.9
ZIF-93 linker^b	18.8	10.7	9.7	2.7
ZIF-8 linker^c	19.1	16.3	10.4	5.5

^aBenzene-1,4-dicarboxylic acid

^b4-methyl-5-imidazolecarboxaldehyde

^c2-methylimidazole

^dCalculated according to $Ra^2 = 4(\delta_{D1} - \delta_{D2})^2 + (\delta_{P1} - \delta_{P2})^2 + (\delta_{H1} - \delta_{H2})^2$ where δ_{D1} , δ_{P1} and δ_{H1} and δ_{D2} , δ_{P2} and δ_{H2} are sets of parameters corresponding to PA and MOF linker, respectively.

Table 4.3 shows the contact angle of the TFC and TFN membranes. When hydrophobic ZIF-8 is used as the filler, the contact angle slightly increases in comparison to TFC whereas if UiO-66 or ZIF-93 are added (both are hydrophilic) the contact angle decreases. This trend was also observed by Sorribas et al.⁹ who prepared TFN membranes using MOFs with different hydrophilic/hydrophobic

properties as fillers and saw how the membranes acquired the same character as the MOF added.

4.4.-TFN membrane performance

To check the interchangeability of DMF and DMSO in the post-treatments following the preparation of TFNs, TFN membranes using ZIF-8 as a filler (which is usually used as a model MOF) were tested with both solvents obtaining the results shown in Table 4.6.

Table 4.6: Permeances and rejections before (BF) and after (AF) the filtration post-treatment in the nanofiltration of SY+MeOH. Nanofiltration conditions: 20 bar and 23 °C.

	Activating solvent	Permeance ($\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$)		Rejection (%)	
		BF	AF	BF	AF
TFC	DMSO	3.7 ± 0.2	4.7 ± 0.2	91.7 ± 1.1	97.1 ± 0.3
TFN ZIF-93	DMSO	7.0 ± 0.5	11.0 ± 0.6	91.5 ± 0.1	93.1 ± 4.6
TFN UiO-66	DMSO	8.5 ± 0.9	11.0 ± 0.7	83 ± 5.7	87.9 ± 3.6
TFN ZIF-8	DMSO	5.0 ± 0.2	8.5 ± 0.3	91.6 ± 0.3	93.8 ± 2.6
TFN ZIF-8 DMF	DMF	4.1 ± 0.3	6.7 ± 0.9	94.7 ± 1.7	95.2 ± 3.2

As an example, after post-treatment of the TFN ZIF-8 membrane by filtration with DMF, the permeance obtained was $6.7 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ whereas in the case of using DMSO this permeance was $8.5 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$. As in the case of the TFC membranes, the results obtained with both solvents were similar, being slightly better when DMSO was used as the activating solvent, thus demonstrating that DMSO is a greener substitute for DMF.

After checking that both solvents are interchangeable, MOF-TFN membranes using UiO-66, ZIF-8 and ZIF-93 as fillers were activated using DMSO. Figure 4.14 and Table 4.6 shows the permeances and the rejections obtained before and after the DMSO filtration post-treatment. As can be seen, for all the membranes, both were higher after the filtration post-treatment. This is consistent with the findings reported in previous works.¹⁴⁴

On the other hand, as reported in previous works, the addition of fillers inside the thin film^{9,144} increases the permeance of TFN in comparison with TFC membranes. Thanks to the small size of the MOFs, the thickness of the polyamide layer is nanometric and besides, the porosity of the MOF improves the permeances of the TFN membranes whereas the rejection is almost the same. The highest permeance is obtained when either UiO-66 or ZIF-93 is used as a filler, being

$11 \pm 0.7 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ and $11 \pm 0.6 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$, respectively (Table 4.6). In the case of UiO-66 the rejection is worse, an effect than can be explained taking into account that this MOF has the biggest pore size and also the worst interaction with PA in terms of the Hansen parameters. This would be compatible with a higher amount of microdefects in UiO-66 based TFN membranes as compared with those obtained from ZIF-8 and ZIF-93 (see Table 4.5). In the case of ZIF-8, the permeance is improved in comparison with TFC but it is not as high as with the other fillers. As can be seen in Table 4.3, the introduction of ZIF-8 makes the membrane more hydrophobic which favors membrane fouling and thus a decrease in the permeance.²¹⁷ Besides, the thickness, as seen by SEM (Figure 4.9), is greater than those corresponding to the other two MOF TFN membranes.

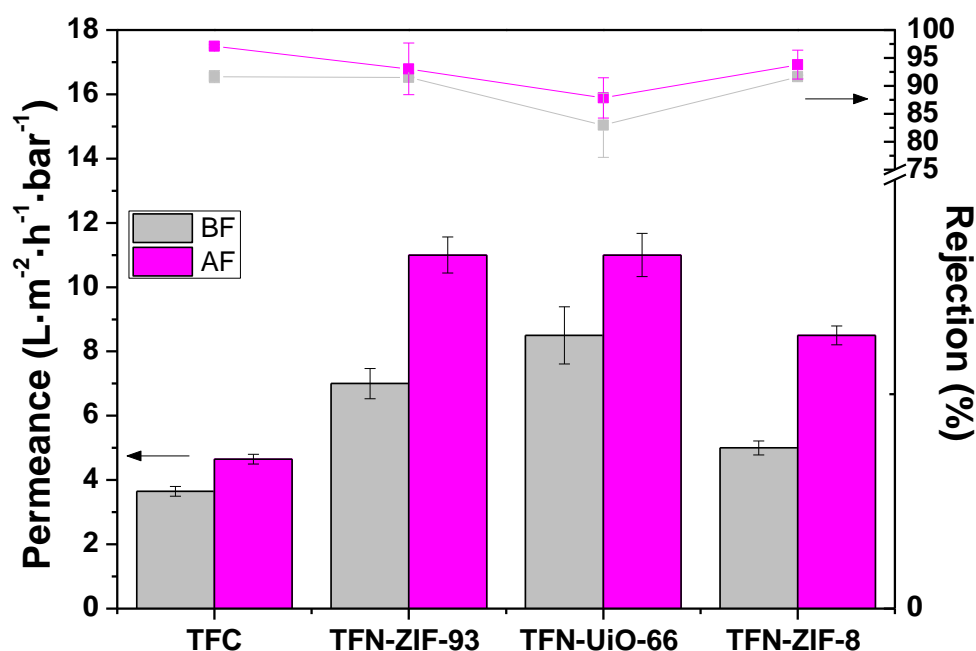


Figure 4.14: Performance of TFC and TFN membranes in the nanofiltration of MeOH+SY, before (BF)(grey) and after (AF) (purple) filtration post-treatment with DMSO. Nanofiltration conditions: 20 bar and 20 °C.

Several studies have reported the fabrication of TFN membranes for OSN using different kinds of nanoparticles as fillers. Table 4.7 summarizes the OSN performance of different TFN membranes reported in literature. For example, Sorribas et al.⁹ fabricated TFN membranes using four MOFs with different hydrophilic/hydrophobic character as filler for the nanofiltration of polystyrene oligomers in MeOH, obtaining the highest permeance enhancement (160%) when MIL-101(Cr) was used as filler maintaining the rejection over 90%. Guo et al.²¹⁸ added UiO-66-NH₂ into the PA layer and applied the synthesized membrane in the nanofiltration of tetracycline in methanol. They obtained a permeance enhancement of 94% and a rejection over 99%. In our work the permeance enhancements achieved are similar to those corresponding to other MOFs in the literature and there are higher permeance enhancements when carbon-based materials are used (CNT²¹⁹ and GO²²⁰). In any event, it should be taken in account

4.-Greener processes in the preparation of thin film nanocomposite membranes with diverse pore size-MOFs for organic solvent nanofiltration

that the comparison between them is difficult due to both the nanofiltrated solutes and the membrane polymers used are not the same.

Table 4.7: OSN performance of TFN membranes with different fillers.

Nanoparticle ^a	Polymer ^b	Feed ^c	Permeance (L·m ⁻² ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹)	Permeance enhancement ^d (%)	Rejection (%)	Ref.
ZIF-8	P84 [®]	PS+MeOH	2.1	40	99.5	9
MIL-53(Al)			1.9	27	99.9	
NH2-MIL-53(Al)			1.8	20	99.8	
MIL-101(Cr)			3.9	160	98.5	
MIL-68	P84 [®]	SY+MeOH	4.4	16	93.8	144
MIL-101(Cr)			4.6	21	95	
ZIF-11			6.2	63	91.5	
UiO-66-NH ₂	Matrimid [®]	TC+MeOH	20	94	99	218
Functionalized TiO ₂	Matrimid [®]	BTB+MeOH	123.3	1	90	169
		CV+MeOH	124.2	0	93	
CNT	PES	BBR+MeOH	6.3	320	91	219
		SO+MeOH	7.2	380	71	
GO	PAN	RB+MeOH	15.3	920	98.5	220
Functionalized SiO ₂	PAN	PEG+EtOH	3.1	72	86	221
ZIF-8	P84 [®]	SY+MeOH	8.5	81	95.2	This work
ZIF-93			11	134	93.1	
UiO-66			11	134	97.9	

^aCNT: carbon nanotubes; GO: Graphene oxide

^bPES: polyethersulfone; PAN: polyacrylonitrile.

^cPS: polystyrene (450 g·mol⁻¹); SY: Sunset Yellow (452 g·mol⁻¹); TC: tetracycline (444 g·mol⁻¹); BTB: bromothymol Blue (624 g·mol⁻¹); CV: Crystal Violet (408 g·mol⁻¹); BBR: Brilliant Blue R (826 g·mol⁻¹); Safranin O: (351 g·mol⁻¹); RB: Rose Bengal (1017 g·mol⁻¹); PEG: polyethylene glycol (450 g·mol⁻¹)

^dThe permeance enhancement was calculated as follows: % = $\frac{P_{TFN}-P_{TFC}}{P_{TFC}} \cdot 100$

To study the effect of a sequence of different pure solvent filtrations on the performance of the synthesized membranes, TFC, TFN-UiO-66 and TFN-ZIF-8 membranes post-treated with DMSO were submitted to 30 min of nanofiltration experiments at 20 bar of feed pressure, using first distilled water, then methanol, THF, acetone, and finally distilled water again (Figure 4.15). Two TFC membranes and one TFN membrane of each type were used for the permeance calculations.

4.-Greener processes in the preparation of thin film nanocomposite membranes with diverse pore size-MOFs for organic solvent nanofiltration

Solvent permeances through the TFC and TFN membranes follow the same pattern: water_{initial}>acetone>water_{final}>methanol>THF. Nanofiltration performance thorough TFC and TFN membranes is a result of complex membrane-solvent interactions.^{144,222-223} Viscosity, surface tension, permittivity, solvent-selective layer polymer (PA) interactions (estimated by HSP comparison) and the kinetic diameter of the solvent (see Table 4.8) are highly significant parameters in the permeance of different solvents. Due to the fact that polarity is considered a relevant parameter,²²²⁻²²³ THF, a non-polar solvent with good interaction with PA (see Ra value in Table 4.8), should have shown the highest flow. However, THF permeance is the lowest of all of them, explained by its larger kinetic diameter that is also reported as an important factor.²²³ In the same way, in general high permeance was obtained for water because of its small kinetic diameter, in spite of its high viscosity, surface tension, and especially high relative permittivity and Ra values.

Table 4.8: Relative permittivity, related to molecule polarity. Hansen parameter differences (Ra) calculated as described in Hansen,^{145,216} obtained by using HSP of each solvent and either PA or P84. μ : viscosity; γ : surface tension; ϵ : relative permittivity.

Solvent	Hansen parameters			Ra - solvent/PI	Ra- solvent/PA	μ (cP) ^{222- 225}	γ (mN/m) ^{222- 223,226}	ϵ ²²⁷	Kinetic diameter (Å) ²²⁸⁻²³¹
	δ_D	δ_P	δ_H						
H ₂ O	15.5	16.0	42.3	34.6	35.0	0.9	72.8	78.4	2.7
MeOH	14.7	12.3	22.3	15.4	15.8	0.5	22.1	33.0	3.6
THF	16.8	5.7	8.0	7.7	6.6	0.5	25.0	7.5	6.3
Acetone	15.5	10.4	7.0	5.0	5.3	0.3	23.3	21.0	4.6
P84®	17.5	13.3	8.0						
PA	18.0	11.9	7.9						

Interestingly, the methanol permeance of each type of membrane did not reach the high values obtained after applying methanol and SY filtration (Table 4.6). Furthermore, the water permeance during the second filtration cycle was not as high as during the first cycle in any of the cases. This is probably due to the fact that the duration of the methanol experiment was not long enough to remove the water from the membrane pores (and the same happened when a new solvent is used regarding the previous solvent). Thus, higher solvent permeances would be expected in these experiments if every solvent was filtrated alone.

Acetone permeance has been reported to be the highest in similar experiments¹⁴⁴ because of its low relative permittivity, good interaction with PA (see Ra value in Table 4.8) and small kinetic diameter. In fact, if the effect of the first cycle of water filtration had not been considered, the acetone permeance would have been the highest. Therefore, solvent-membrane interaction and the kinetic diameters of solvents are significant factors that cannot be ruled out, as Echaide et al.¹⁴⁴ previously reported.

As shown in Figure 4.15, in general permeances were higher with TFN than with TFC membranes. The effect of the presence of MOF fillers in the membranes was significant when filtering acetone, although it was also relevant when filtering THF with TFN-UiO-66 membranes. The big pores of UiO-66 boost the THF flow, as opposed to ZIF-8. Besides, when water was fed during the first cycle (when the membranes were unaltered), the permeance with UiO-66 was higher than with ZIF-8. According to Darvishmanesh et al.²²², hydrophilic membranes tend to show higher affinity and permeances to water, and the addition of UiO-66 fillers made the thin film more hydrophilic (see contact angle measurements, Table 4.3). On the other hand, in the second water cycle carried out after the nanofiltration of THF, the flow was greater in the ZIF-8 due to the blockage of the THF molecules that had not been eliminated in the exchange of one solvent to another.

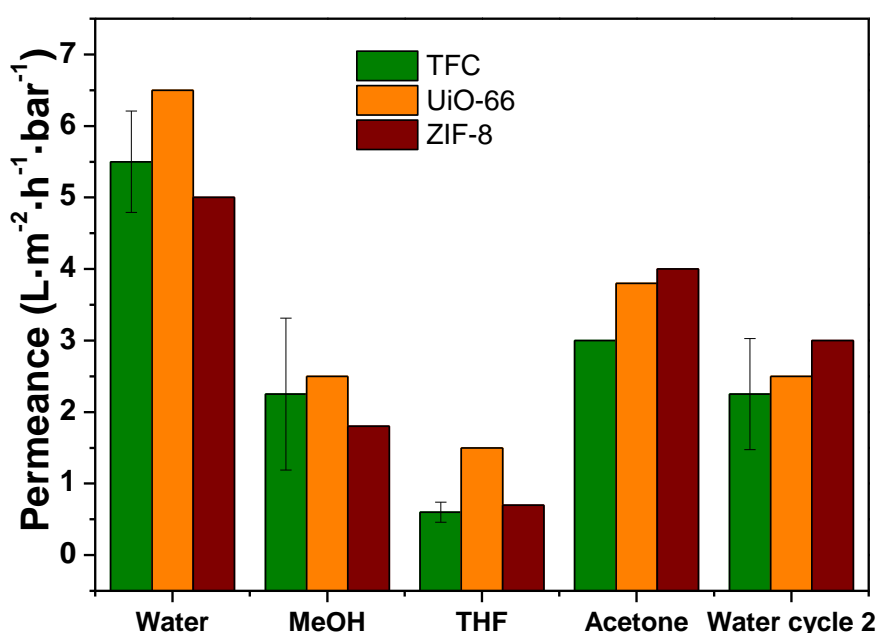


Figure 4.15: Effect of pure solvent in OSN using TFC (green), TFN-UiO-66 (orange) and TFN-ZIF-8 (brown) membranes after bath and filtration post-treatment with DMSO. Nanofiltration conditions: 20 bar and 20 °C.

GO-based Thin Film Nanocomposite Membranes for Organic Solvent Nanofiltration

5.1.-CHARACTERIZATION OF rGO-ODA

5.2.-MEMBRANE CHARACTERIZATION

5.3.-MEMBRANE PERFORMANCE

5.-GO-based thin film nanocomposite membranes for organic solvent nanofiltration

The term “nanofiltration” (NF) was first used in 1984¹²⁶ and according to the pore size of species that can be rejected it lies between ultrafiltration (UF) and reverse osmosis (RO). It has been widely used in water treatment,¹⁹⁰⁻¹⁹² replacing in some cases RO processes as it also shows high rejections but lower pressures are needed to obtain similar fluxes. This translates into a lower energy demand.²³² In recent years, this pressure-driven process has attracted widespread interest for its application in molecular separations in organic media (coined as organic solvent nanofiltration, i.e. OSN) thanks to the economical, safety and environmental advantages it offers²³³ in comparison with more traditional separation process like distillation. Besides, it has been already implemented in some industrial process like the Max-Dewax process developed by Exxon Mobile for solvent lubricant dewaxing, the recovery of homogeneous hydroformylation catalysts used in the production of aldehydes¹³⁶ and the extraction of rosmarinic acid (biological active) from rosemary.²³⁴

Thin film composite (TFC) membranes, first developed by Cadotte³ in the 80's, are the membranes called to replace the commonly ISA (integrally skinned asymmetric) membranes used in both aqueous NF and OSN. These TFC membranes consist of an asymmetric polymeric support (usually fabricated by phase inversion) on a non-woven support that gives it mechanical stability coated with a selective thin film layer that is usually synthesized by interfacial polymerization (IP) or by dip coating. This two-step process offers the advantage of optimizing each layer independently depending on the application requirements.²³⁵

In 2007, Jeong et al.¹⁶¹ with the aim of improving the performance of polyamide TFC membranes in RO, introduced zeolite NaA nanoparticles during the interfacial polymerization reaction; obtaining an increase in water permeance without sacrificing rejection in comparison with bare TFC membranes was obtained. Since then, these membranes known as “thin film nanocomposite” (TFN) have been synthesized using different nanoparticles as fillers: TiO₂,^{169,194} MCM-41 silica,¹⁹⁵ graphene oxide (GO),¹⁹⁶ and metal-organic frameworks (MOF)^{144,197} and used in numerous investigations, both in RO and NF.

Generally derived from the exfoliation of oxidized graphite, graphene oxide (GO) is an atom thick material with a two dimensional (2D) structure composed by sp² carbon atoms bonded forming a hexagonal honeycomb framework.¹⁴ Thanks to its extraordinary thermal, mechanical, optical and electrical properties,²³⁶ GO has become an interesting material in diverse fields such as sensors,¹⁰⁹ catalysts,¹¹⁰ energy storage,¹¹¹ separations²³⁷ and biomedical applications.¹¹² GO and GO-derivatives have been widely used as filler in the fabrication of gas²³⁷⁻²³⁹ and liquid²⁴⁰⁻²⁴¹ phase separation membranes. Regarding liquid phase applications,

TFN membranes containing graphene derivatives have been mainly produced for aqueous applications (RO NF, and hydrophilic pervaporation). and pervaporation (PV). Chae et al.²⁴⁰ fabricated TFN membranes using GO as filler and obtained membranes with better antifouling properties and higher water fluxes in RO. Song et al.²⁴² observed similar results besides a better chlorine resistance by the use of GO quantum dots as filler. Wang et al.²⁴³ used ZIF-8/GO hybrid nanosheets as fillers in the fabrication of antimicrobial TFN membranes which shown an important antimicrobial activity enhancement. Ma et al.²⁴⁴ synthesized TFN membranes using GO functionalized with poly(sulfobetaine methacrylate) and applied them in nanofiltration obtaining an increment in water flux besides and enhancement in the antimicrobial activity and antifouling properties in comparison with TFC membranes. Xue et al.²⁴⁵ improved the flux and the chlorine resistance of TFC membrane in the nanofiltration of salts in water with the fabrication of TFN membranes using GO-ODA as filler. There are very few studies on the use of graphene-based fillers in thin film composite membranes for organophilic filtrations. Very recently Alberto et al.²⁴⁶ developed TFN membranes for n-butanol/water separation by PV embedding GO-derivatives into a high free volume thin film polymer matrix, which led to an enhancement in the separation performance as compared to the bare TFC membranes. In any event, to the best of our knowledge, the current work is the first dealing with the use of octadecylamine (ODA)-functionalized GO for polyamide OSN TFN membranes.

This section deals the synthesis of polyamide (PA) TFN membranes using reduced alkyl-functionalized GO nanofillers. The functionalization of GO with octadecylamine (ODA) is expected to lead to graphene-based nanofillers which are more hydrophobic than GO and thus, better dispersed in the organic phase of the IP reaction. The performance of the developed TFN membranes for NF of alcoholic solutions containing dyes of increasing molecular weights (Acridine Orange, Sunset Yellow and Rose Bengal) is evaluated. The functionalized nature of the rGO nanoparticles introduced into the hydrophilic PA layer is expected to increase the permeance of organic solvents through the TFN membranes.

5.1.-Characterization of rGO-ODA

The nanoparticles used as fillers for the preparation of TFN membranes are usually added to the organic phase prior to the interfacial polymerization.^{9,144,196} In consequence, it is necessary to have a good dispersion of the rGO-ODA nanofillers in the n-hexane phase to minimize the formation of agglomerates during the PA formation. GO is highly dispersible in water and in some polar solvents but unfortunately not in non-polar solvents like n-hexane.¹¹³ Some strategies to improve its dispersibility in non-polar solvents include its reduction¹¹⁶ or functionalization with alkylamines.¹¹⁴ In this work, GO was functionalized with ODA and further reduced to obtain rGO-ODA (Figure 5.1b) that was used as filler. To confirm this functionalization, further characterization was carried out.

ATR-FTIR was performed in order to verify the GO functionalization. Figure 5.1a shows the spectra of the GO, GO-ODA and rGO-ODA. The typical peaks of GO appear at 1029 cm^{-1} , 1173 cm^{-1} , 1621 cm^{-1} , 1728 cm^{-1} and 3220 cm^{-1} related to alkoxy C-O stretching, epoxy C-O stretching, C=C stretching, C=O carboxyl stretching and O-H stretching, respectively. In the case of GO-ODA and rGO-ODA, two new peaks appear at 2916 cm^{-1} and 2848 cm^{-1} corresponding to the alkyl C-H stretching. Another new peak is shown at 1564 cm^{-1} due to the N-H stretching, and a final peak at 1466 cm^{-1} corresponding to the C-N stretch of the amide, indicating the formation of C-N-C bonds between the alkylamine and GO.¹¹⁵

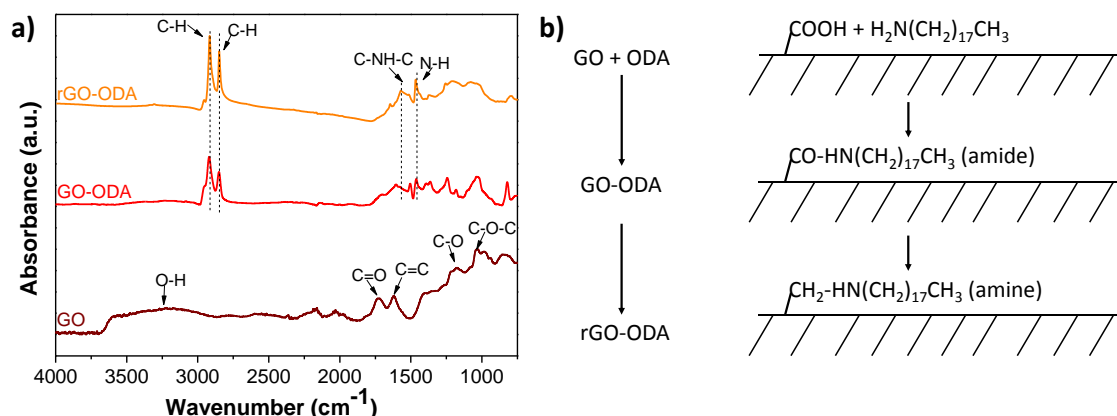


Figure 5.1: a) ATR-FTIR spectra of GO, GO-ODA and rGO-ODA and b) schema of the functionalization and reduction of GO:

Figure 5.2 exhibits the XRD patterns of GO and rGO-ODA. The peak at 10.8° of GO indicates an interlayer spacing of 0.8 nm, which is in concordance with other results reported in literature.²⁴⁷ In contrast, GO-ODA and rGO-ODA show main peaks at 4.4° and 5.2° , respectively, which correspond to interlayer spacings of 2 nm and 1.7 nm, according to Bragg's law. These enlargements indicate that the alkyl chains of ODA were intercalated into the GO gallery spaces, in agreement with its functionalization. In addition, GO-ODA and rGO-ODA patterns have a less intense and broad peak at around 21.4° that suggests that the samples are poorly ordered along the stacking direction.²⁴⁸

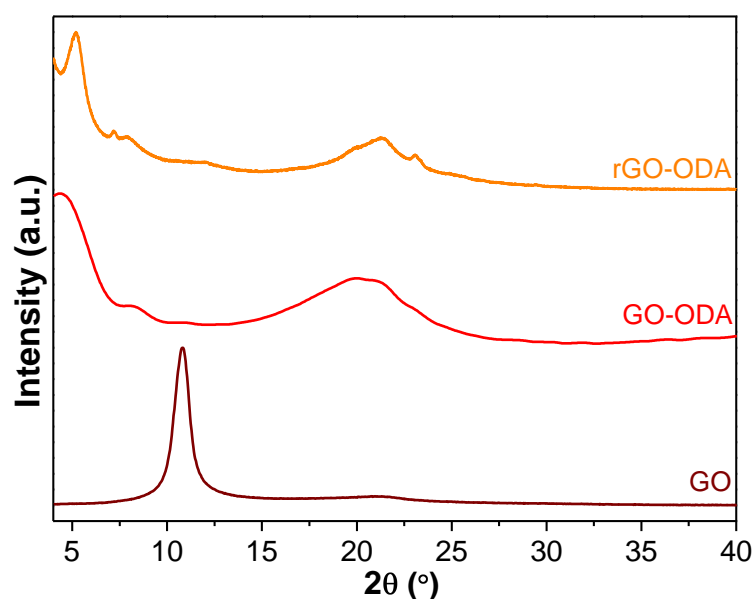


Figure 5.2: XRD patterns of GO, GO-ODA and rGO-ODA powder samples.

Figure 5.3 shows the Raman spectra of GO, GO-ODA and rGO-ODA. The three spectra exhibit two noticeable peaks at $\approx 1350\text{ cm}^{-1}$ and $\approx 1600\text{ cm}^{-1}$, corresponding to the so-called D and G bands, respectively. The ratio between the intensities of D and G bands (I_D/I_G) expresses the sp^3/sp^2 carbon ratio, that is to say, the degree of structural disorder. This ratio is 0.96 for both GO and GO-ODA whereas in the case of rGO-ODA is 0.98. The same ratio of I_D/I_G for GO and GO-ODA indicates that the functionalization with ODA has been carried out by the substitution of the existing oxygen-containing functionalities in GO. In the case of rGO-ODA, this ratio should decrease for the reduction of GO-ODA although in our case increases. Analogous results were reported by Stankovich et al.²⁴⁹ and Xu et al.²⁵⁰ They justified this decrease considering that new graphitic domains were created smaller in size than those present of GO but more numerous.

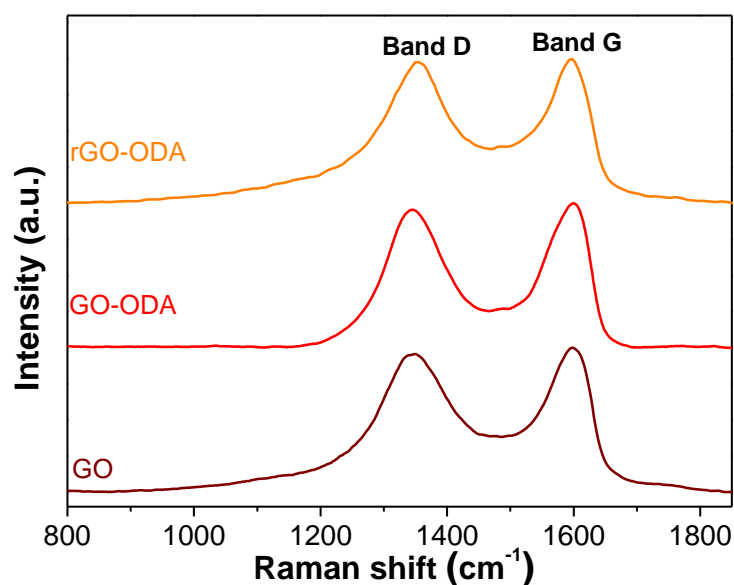


Figure 5.3: Raman spectra of GO and rGO-ODA.

GO, GO-ODA and rGO-ODA were also characterized by TGA. Figure 5.4a shows the thermogravimetry curves obtained for both materials. In the GO curve three weight losses can be seen: up to 130 °C due to the evaporation of absorbed water in the GO sheet, from 130 °C to 500 °C owing to the decomposition of the labile oxygen-containing functional groups and finally from 500 °C to 550 °C due to the combustion of the carbon skeleton.²⁴⁷ In the case of GO-ODA and rGO-ODA the step due to the trapped water is almost nonexistent, indicative of the hydrophobic character of the material. As Lin et al. reported,²⁵¹ the existence of two main weight losses are due to the physically bonded ODA (150-180 °C) and the covalent bonded ODA (180-500 °C). For the prepared samples in our work, a first main weight loss takes place in the range of 180-440 °C, indicating the presence of both, physically and covalent bonded ODA and a second weight loss occurs between 440 °C and 650 °C, which could be attributed to the contribution of both, the decomposition of covalent bonded ODA and the combustion of the carbon skeleton. In Figure 5.4b, SEM image of the synthesized rGO-ODA can be seen where it is possible to see its sheet type morphology.

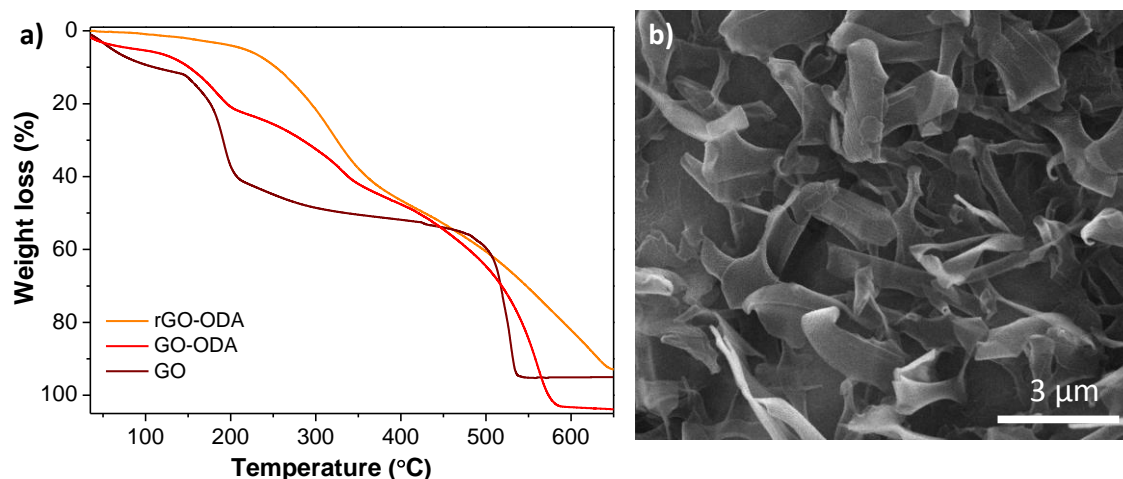


Figure 5.4: a) TGA curves for GO, GO-ODA and rGO-ODA and b) SEM image of rGO-ODA.

5.2.-Membrane Characterization

rGO-ODA was used as filler in the preparation of TFN membranes using two different concentrations in the organic phase for the interfacial polymerization: 0.03% (w/v) and 0.06% (w/v). The membranes synthesized are summarized in the following table (Table 5.1).

Table 5.1: % content of rGO-ODA and contact angle of the synthesized membranes.

Membrane	% rGO-ODA (w/v)	Contact angle (°)
TFC	0	70±1
TFN 0.03%	0.03	81±3
TFN 0.06%	0.06	84±2

Figure 5.5a shows the XRD patterns of the synthesized membranes and rGO-ODA. In the case of the TFN membranes, no peaks belonging to rGO-ODA were detectable. This could be due to the low quantity of rGO-ODA present in the PA layer, not enough to be able to diffract and be detected.

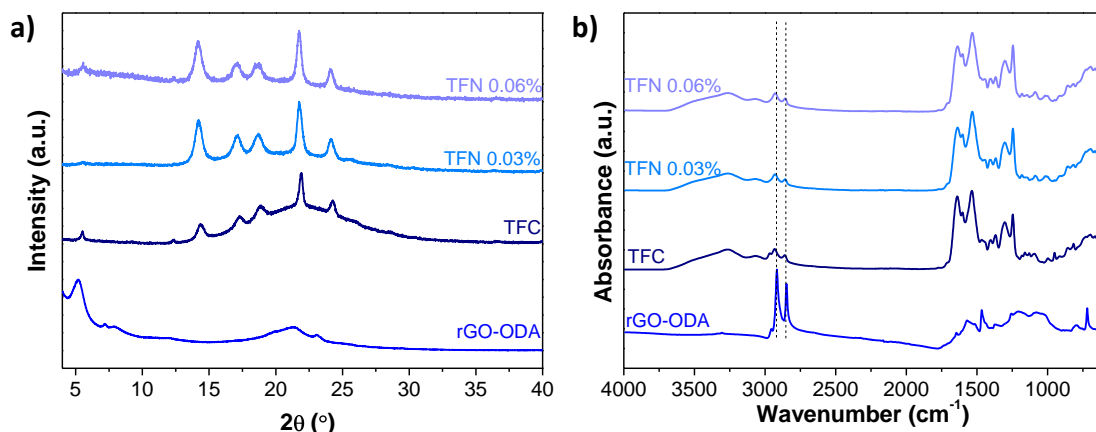


Figure 5.5: a) XRD pattern and b) ATR-FTIR spectra of the synthesized rGO-ODA powder, the TFC membrane and TFN membranes prepared in this work.

The ATR-FTIR spectra of the rGO-ODA, TFC membrane and TFN membranes appear in Figure 5.5b. For TFN membranes, two peaks appear at 2926 cm^{-1} and 2855 cm^{-1} which are nearly at the same wavenumbers corresponding to the two characteristic peaks present in the TFC membrane. This makes difficult to assign those absorbances to the presence of rGO-ODA in the TFN membranes.

In order to corroborate the presence of rGO-ODA into the polyamide layer, Raman spectroscopy was carried out over a piece of PA+rGO-ODA detached during IP synthesis of the TFN with 0.06% (w/v) of rGO-ODA. As Figure 5.6 exhibits, PA does not show peaks between 800 and 2000 cm^{-1} . However, the introduction of rGO-ODA in the TFN membrane gave rise two perceptible peaks (the D and G bands above mentioned) belonging to rGO-ODA, confirming its presence in the PA film.

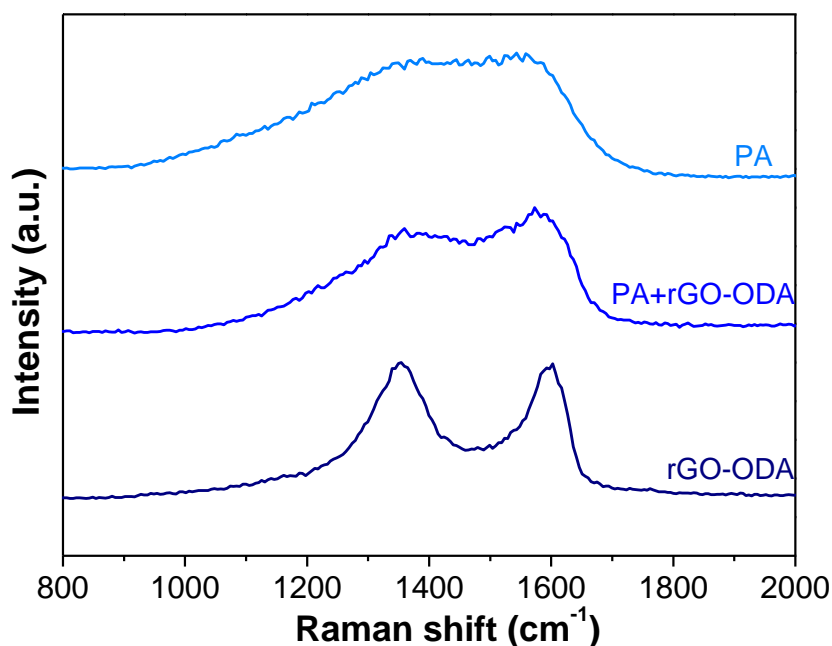


Figure 5.6: Raman spectra of rGO-ODA, PA+0.06%(w/v)rGO-ODA and PA.

SEM images of the TFN membranes are shown in Figure 5.7a,b. The membrane surface shows a typical “ring-like” morphology indicating the PA thin layer has been correctly synthesized. Besides, no agglomerates are visible to the naked eye, what suggests that the filler was well dispersed during the synthesis of the thin PA layer.^{9,144}

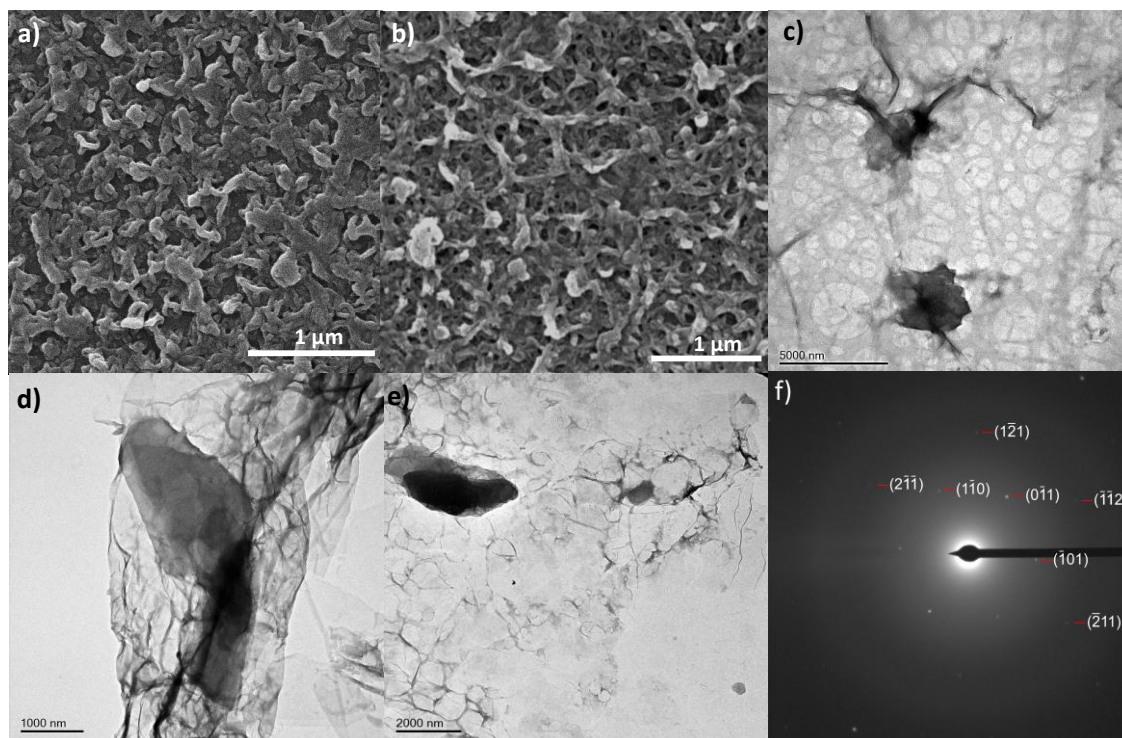


Figure 5.7: a,b) SEM images of TFN membranes with 0.03% (w/v) of rGO-ODA (a) and 0.06 % (w/v) of rGO-ODA (b), c,d,e) TEM images of the PA Thin Film with the rGO-ODA embedded and f) SAED pattern of e).

Figure 5.7c,d,e shows TEM images of the PA+rGO-ODA top layer where it is possible to distinguish how the flakes of rGO-ODA, maintaining their high aspect

ratio, are well integrated into the PA layer synthesized by IP. . Selected area electron diffraction (SAED) was used to investigate the presence of rGO-ODA flakes in the thin PA layer. As shown in Figure 6f, clear diffraction spots confirm the crystalline structure of the rGO-ODA flakes. The 6-fold pattern is consistent with a hexagonal lattice and the spots have been labelled accordingly using the Miller (hkl) indices, equivalent to the graphite reflections.²⁵²⁻²⁵³ They correspond to (1 -1 0)-, (0 -1 1)-, (-1 1 0)-type reflections and (2-1-1)-, (1-21)-, (-1-12)-, (-211)-type reflections, with a d-spacing of 4.76 ± 0.03 Å and 2.66 ± 0.01 Å of mean value, respectively. These reflections are distinctive of the reduced graphene oxide features of rGO-ODA.²⁵⁴ The increment of the interlayer spacing from the intercalation of ODA molecules has not been detected in the SAED pattern.

The hydrophobic/hydrophilic character of the synthesized membranes was evaluated by water contact angle. Table 5.1 depicts the results obtained for the TFC membrane and for the TFN membranes using 0.03 % (w/v) and 0.06 % (w/v) of rGO-ODA. With the introduction of the rGO-ODA the contact angle of the membranes increased, indicating that the TFN membranes are more hydrophobic than the TFC. As Alberto et al. reported,²⁴⁶ this is due to the fact that rGO-ODA is hydrophobic, which has been also confirmed in this work by TGA.

5.3.-Membrane performance

The performance of the synthesized membranes was evaluated using ethanolic solutions of three dyes with distinct molecular weight as solutes: Acridine Orange (AO, 265 g·mol⁻¹), Sunset Yellow (SY, 452 g·mol⁻¹) and Rose Bengal (RB, 1017 g·mol⁻¹). The experiments were carried out feeding the membranes with three consecutive solutions of AO, SY and RB dissolved in ethanol.

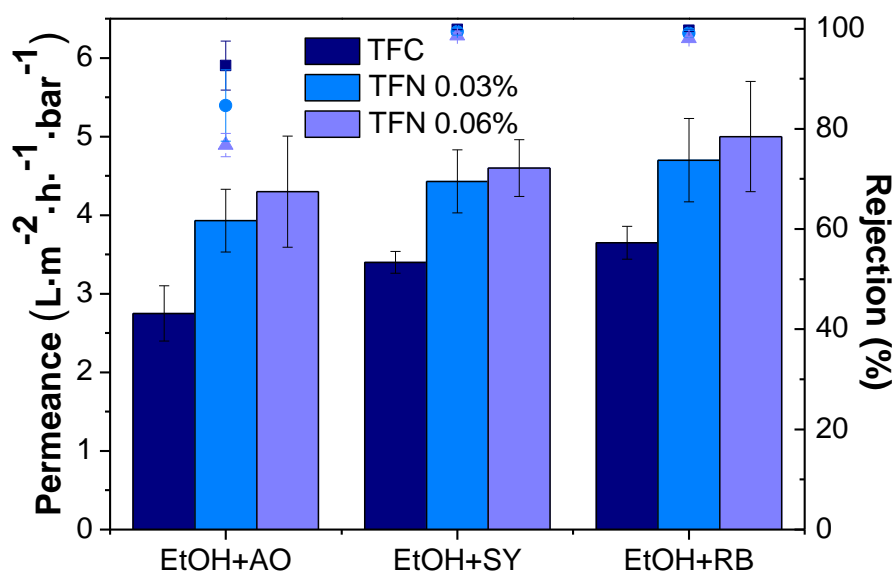


Figure 5.8: OSN performance. Columns are permeance values, while symbols are rejections. Nanofiltrations were carried out at 20 °C and 20 bar. The error bars correspond to the standard deviation of the three membranes analyzed.

Figure 5.8 shows the OSN performance obtained. As can be seen, the permeance for each of the three filtrations with the three types of dyes is always higher for the TFN than for the bare TFC membrane. As previously reported,²⁵⁵ the interlayer space present in the rGO-ODA may provide additional pathways for the passage of the solvent, thus producing an increase in the permeance. The higher the concentration of rGO-ODA, the more pathways are added and the higher the permeance. This phenomenon is in agreement with the trend reported in literature, where several studies have demonstrated that the addition of fillers during the synthesis of the PA layer improve the membrane performance.^{9-10,144,195} The highest permeance was achieved when the highest concentration of rGO-ODA, 0.06% (w/v), was used, increasing from 2.8 L m⁻² h⁻¹ bar⁻¹ for the bare TFC membrane to 4.3 L m⁻² h⁻¹ bar⁻¹ for the TFN (a 54% of improvement) when the ethanol solution containing AO was filtered, from 3.4 L m⁻² h⁻¹ bar⁻¹ to 4.6 L m⁻² h⁻¹ bar⁻¹ for SY (an improvement of 35 %) and from 3.7 L m⁻² h⁻¹ bar⁻¹ to 5.0 L m⁻² h⁻¹ bar⁻¹ for RB (a 35% of improvement) (see

Table 5.2). This increase might be a consequence of the higher hydrophobicity of the membrane when the nanofillers are introduced in the PA layer (see Table 5.1) in addition to the formation of additional pathways along the gallery spaces of non-totally exfoliated rGO sheets. As seen before, the d-spacing for rGO-ODA is 1.7 nm, far above the kinetic diameter of ethanol (0.45 nm). It is true that these gallery spaces in rGO-ODA may be partially filled with ODA molecules but they, as the surfactant that are, can provide simultaneously polar (the amine groups) and non-polar (the aliphatic chains) groups as in the parent GO-ODA (in this case with additional non-reacted oxygenated groups not yet reduced as in rGO-ODA) but with a less polar character, since the polarity of an amide group is higher than of an amine group. In any event, this simultaneous presence of polar and non-polar groups would facilitate the transport of ethanol by jumping across the rGO-ODA galleries between sites of different polarity. In addition, small gaps between the alkyl-functionalized rGO nanosheets and the PA, as suggested by a slightly lower rejection of the smallest dye, AO, for the TNF membranes, may contribute to the ethanol transport.

In fact, it is possible to see in Figure 5.8 and more clearly in

Table 5.2, that the rejection in TFN membranes is a bit lower than in TFC membrane. This can be due to the fact that the introduction of rGO-ODA, which is a laminar material, may hinder the formation of an homogeneous thin PA layer, creating defects that allow the dye pass through.¹⁹⁶

Table 5.2: Permeances and rejection using as solute AO, SY or RB. Standard deviations correspond the measurement of three membranes.

		Permeance ($\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$)	Rejection (%)
TFC	AO	2.8±0.4	92.7±4.9
	SY	3.4±0.1	99.9±0.1
	RB	3.7±0.2	99.7±0.3
0.03% rGO-ODA	AO	3.9±0.4	84.7±7.1
	SY	4.4±0.4	99.4±0.7
	RB	4.7±0.5	99.1±0.9
0.06% rGO-ODA	AO	4.3±0.7	76.8±2.3
	SY	4.6±0.4	98.6±0.6
	RB	5.0±0.7	98.1±0.1

As can be seen in Table 5.3, several studies have reported the use of different kind of membranes for its application in OSN. Due to the materials used and the nanofiltrated solutes and solvents are not the same, it is difficult to compare them.

Table 5.3: Performance of different membranes applied in OSN.

Commercial name	Membrane type ^a	Support material ^b	Filler	Feed ^c	Permeance (L·m ⁻² ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹)	Rejection (%)	Ref.
n/a	Crosslinked ISA	P84®	n/a	PS+MeOH	0.83	85	185
UTC-20	TFC	PSF	n/a	OII+MeOH	1.9	94.0	224
				SO+MeOH	2.1	94.0	
				SB+MeOH	1.8	79.0	
MPF-40	n.s	PDMS	n/a	OII+MeOH	0.21	88.0	
				SO+MeOH	0.29	92.0	
				SB+MeOH	0.19	85.0	
MPF-60	n.s	PDMS	n/a	OII+MeOH	0.21	94.0	
				SO+MeOH	0.20	92.0	
				SB+MeOH	0.13	81.0	
Desal-5	TFC	PSF	n/a	OII+MeOH	7	31.0	
				SO+MeOH	5.9	38.0	
				SB+MeOH	6.3	28.0	
Desal-DK	TFC	PSF	n/a	OII+MeOH	1.6	54.0	
				SO+MeOH	1.1	60.0	
				SB+MeOH	0.9	49.0	
n/a	Crosslinked ISA	PEEK	n/a	RB+IPA	0.12	88.0	256
n/a	TFN	P84®	MIL-53(Al)	PS+MeOH	1.9	100.0	9
			NH ₂ -MIL-53(Al)		1.8	99.8	
			ZIF-8		2.1	99.1	
			MIL-101(Cr)		3.9	98.3	
n/a	TFN	P84®	MIL-68(Al)	SY+MeOH	4.4	93.8	144
			MIL-101(Cr)		4.6	95	
			ZIF-11		6.2	91.5	

Commercial name	Membrane type	Support material	Filler	Feed	Permeance ($\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$)	Rejection (%)	Ref.
n/a	TFN	PAN	GO	RB+MeOH	15.3	98.5	220
n/a	TFN	PAN	Functionalized SiO_2	PEG+MeOH	3.1	84.0	221
MPF-44	n.s	PDMS	n/a	SD+EtOH	0.05	44.4	257
MPF-50	n.s	PDMS	n/a		0.8	86.4	
n/a	MMC	PBI	GO	MB+MeOH	48.5	93.0	258
n/a	Crosslinked MMC	PBI	GO		16.9	98.3	
n/a	MMM	PDMS	HKUST-1	RB+IPA	0.5	95.6	259
			MIL-47(V)		0.5	99.0	
			MIL-53(Al)		0.5	99.0	
			ZIF-8		0.5	92.0	
n/a	TFN	P84®	rGO-ODA	AO+EtOH	4.3	76.8	This work
				SY+EtOH	4.6	98.6	
				RB+EtOH	5.0	98.1	

^aISA: Integrally skinned asymmetric, TFC: Thin film composite, TFN: Thin film nanocomposite, MMC: Mixed matrix composite, MMM: Mixed matrix membrane.

^bPSF: Polysulfone, PDMS: polydimethylsiloxane, PEEK: poly(ether ether ketone), PAN: Polyacrylonitrile, PBI: Polybenzimidazole.

^cPS: Polystyrene (400 g·mol⁻¹), OII: Orange II (350 g·mol⁻¹), SO: Safranin O (350 g·mol⁻¹), SB: Solvent Blue 35 (350 g·mol⁻¹), RB: Rose bengal (974 g·mol⁻¹), SY: Sunset yellow (452 g·mol⁻¹), PEG: Polyethylene glycol (400 g·mol⁻¹), SD: Soybean daidzin (416 g·mol⁻¹), MB: Mepenzolate bromide (420 g·mol⁻¹), AO: Acridine orange (265 g·mol⁻¹)

n.s: not specified, n/a: not applicable.

Polyamide/MOF Bilayered Thin Film Composite Membranes for the Removal of Pharmaceutical Compounds from Water

6.1.-CHARACTERIZATION OF THE MOF PARTICLES FOR TFN MEMBRANES

6.2.-MEMBRANE CHARACTERIZATION

6.3.-RESULTS OF DICLOFENAC AND NAPROXEN AQUEOUS SOLUTION NANOFILTRATION

6.4.-COMPARISON WITH RESULTS PUBLISHED IN THE LITERATURE

6.5.-STABILITY OF PA/HKUST-1 MEMBRANE

Adapted with permission from L. Paseta, D. Antorán, J. Coronas and C. Téllez "Polyamide/MOF Bilayered Thin Film Composite Membranes for the Removal of Pharmaceutical Compounds from Water", *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, DOI: 10.1021/acs.iecr.8b06017. Copyright 2019 American Chemical Society.

6.-Polyamide/MOF bilayered thin film composite membranes for the removal of pharmaceutical compounds from water

A current environmental problem is the presence of so-called micro-pollutants or emerging contaminants present in wastewater treatment plant (WWTP) effluents, surface water, ground water and even drinking water. WWTPs are not capable of removing these micro-pollutants effectively.¹²⁹⁻¹³⁰ These contaminants include pharmaceuticals, which are not completely assimilated by the organism and end up in the aquatic environment causing negative effects on the human and ecological health.²⁶⁰⁻²⁶¹ For example in effluents of WWTP located in the Ebro River basin, where the University of Zaragoza is placed, diclofenac and naproxen were detected up to levels of $1.1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ and $1.7 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively, the total pharmaceutical concentration being about $0.02 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.²⁶² Several research studies have examined the use of membrane technologies as effective processes to remove micro-pollutants from water.²⁶³⁻²⁶⁴

Nanofiltration has become an interesting membrane separation process in a wide range of fields (pharmaceuticals,¹³⁹ food,¹³¹ textile,¹³³ drinking water,²⁶⁵ etc.) due to its low consumption of energy and low-cost maintenance in comparison with other separation processes such as distillation⁷ or reverse osmosis⁶ for both aqueous and organic streams. Thin film composite (TFC) membranes are the most commonly used in this application, consisting of a non-woven fabric at the bottom that gives mechanical stability to the whole ensemble, an asymmetric polymeric support (usually made by phase inversion) and a selective ultrathin film layer at the top, synthesized by interfacial polymerization.⁷

One way to increase the flux of these membranes without sacrificing rejection is the introduction of nanoparticles during the interfacial polymerization of polyamide, resulting in the so-called “thin film nanocomposite” (TFN) membranes¹⁶¹. A wide variety of nanoparticles has already been used for this purpose: zeolites,²⁶⁶ metal-organic frameworks,¹⁴⁴ graphene oxide,¹³ and TiO_2 ,¹⁰ among others.

Metal-organic frameworks (MOFs) are hybrid materials formed by the union of metal clusters with organic ligands.¹¹ They have been reported as interesting materials for the production of TFN membranes because their chemical variety (e.g. depending on the nature of the linker they can be hydrophilic or hydrophobic) and high porosity results in improvements in the performance of the membrane, e.g. increasing flux in nanofiltration processes.^{9,144} However, sometimes, agglomerates of MOFs can be formed during their dispersion in the organic solution that participates in the interfacial polymerization reaction. This may create non-selective defects between the polyamide and the MOF nanoparticles producing a decrease in the membrane performance.⁹ In order to solve this

problem, different methodologies to control the MOF positioning in the membrane have been developed: dip-coating,¹⁷¹ layer by layer,¹⁷³ Langmuir-Schaefer²⁶⁷ or evaporation-controlled filler positioning.²⁶⁸

To control the MOF positioning, we report here the synthesis of Polyamide/MOF Bilayered Thin Film Composite (PA/MOF BTFC) membranes on top of asymmetric polyimide supports. The MOF film is synthesized on the top of polyimide by interfacial synthesis method and then the polyamide film is synthesized by interfacial polymerization on top of the MOF film. To increase water permeance, two hydrophilic MOFs were selected: ZIF-93 and HKUST-1. ZIF-93 ($\text{Zn}(\text{4-methyl-5-imidazolecarboxaldehyde})_2$) is a hydrophilic MOF belonging to the subclass known as “Zeolitic Imidazolate Framework”. It is formed by the coordination of Zn cations with 4-methyl-5-imidazolecarboxaldehyde resulting in a “**rho**” topology with a pore size of 3.6 Å.⁷³ HKUST-1, also hydrophilic like ZIF-93, was one of the first MOFs reported.²⁵ With the empirical formula $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ (where BTC is 1,3,5-benzenetricarboxylate), HKUST-1 has a face-centered-cubic structure and a pore size of 6-9 Å.²⁵ The membranes obtained were applied in the nanofiltration process for the removal of pharmaceuticals, specifically diclofenac and naproxen, two analgesics in common daily use and whose presence has even been found in drinking water.²⁶⁹⁻²⁷⁰

6.1.-Characterization of the MOF particles for TFN membranes

The crystalline structures of ZIF-93 and HKUST-1 were confirmed by X-ray diffraction (see Figure 6.1a). SEM images showed the characteristic morphologies described in the literature for both MOFs ^{179,181} (Figure 6.1c,d) besides an adequate particle size: 800 ± 170 nm in the case of HKUST-1 and 67 ± 13 nm for ZIF-93. The thermal stability was determined by TGA (see Figure 6.1b) showing no traces of solvent or unreacted linkers inside the pores and therefore both MOFs were well activated. Table 6.1 shows some selected properties of the two MOF powders used to prepare the TFN membranes.

Table 6.1: Crystal size (calculated measuring at least 50 particles helper by the software Vision Builder), BET area and pore volume (at a relative pressure of $P/P_0=0.98$) of the HKUST-1 and ZIF-93 powders synthesized in this work for TFN membranes. The crystallographic pore size (Å) has been indicated as a reference.

MOF	Particle size (nm)	BET surface area ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore volume ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore/cavity diameter (Å)
HKUST-1	800 ± 170	1378^{271}	0.33	$6/9^{25}$
ZIF-93	67 ± 13	737 ± 11	0.62	3.6^{73}

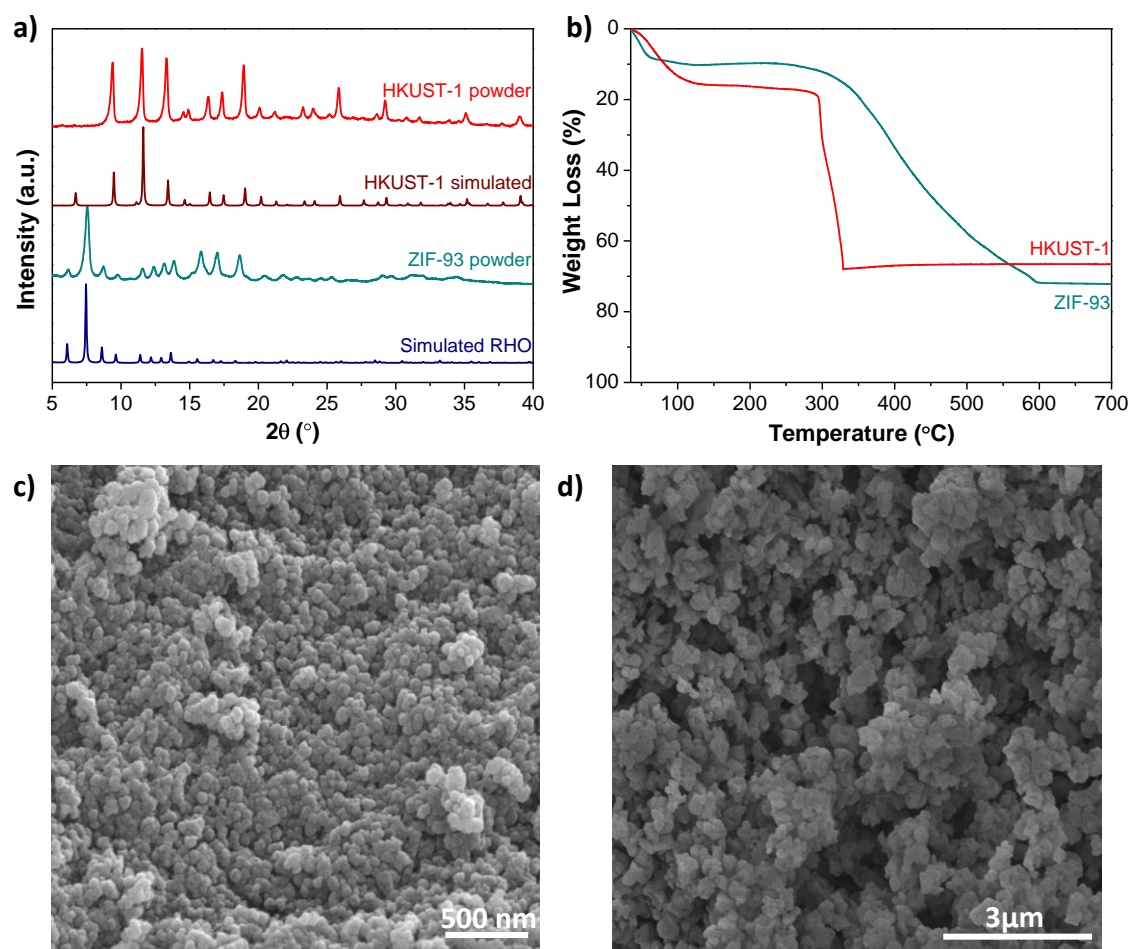


Figure 6.1: **a)** Simulated and experimental XRD patterns of ZIF-93 and HKUST-1. The simulated patterns were obtained using the corresponding CIF files,²⁷²⁻²⁷³ **b)** TGA curves of HKUST-1 and ZIF-93 and SEM images of nanoparticles **c)** ZIF-93 and **d)** HKUST-1.

6.2.-Membrane characterization

TFN membranes were synthesized in order to compare their performance with the PA/MOF BTFC membranes and corroborate the improvement obtained with the latter.

SEM was carried out with both kinds of membranes. Figure 6.2a,d shows images before the IP, where it is possible to see that the synthesis of the MOF was carried out over the support surface. In the case of HKUST-1, a homogeneous film of MOF was synthesized, whereas in the case of ZIF-93 some areas appear uncoated. After the IP (Figure 6.2b,e), the PA/ZIF-93 BTFC membrane shows the typical ridge and valley morphology coating the whole MOF film. In case of PA/HKUST-1 BTFC membrane, the PA film seems to be thinner as seen in Figure 1b, where it is possible to distinguish a hole made during the SEM analysis. Namvar-Mahboub et al.¹⁶⁸ saw that the thickness of the polyamide layer decreased on TFN membranes when the filler loading increased in the PA layer due to the filler restricting the MPD diffusion to the organic phase, thus decreasing the polymerization reaction to form the PA layer. The same phenomenon was described by Wang et al.¹⁷³ when they increased the number of layers of ZIF-8 synthesized over a support by the

layer by layer method. Figure 6.2c,f shows the cross-sectional SEM images corresponding to PA/MOF BTFC membranes before IP where it can be observed that the MOF layer thickness is larger for HKUST-1 ($\approx 1.5 \mu\text{m}$) than for ZIF-93 ($\approx 500 \text{ nm}$).

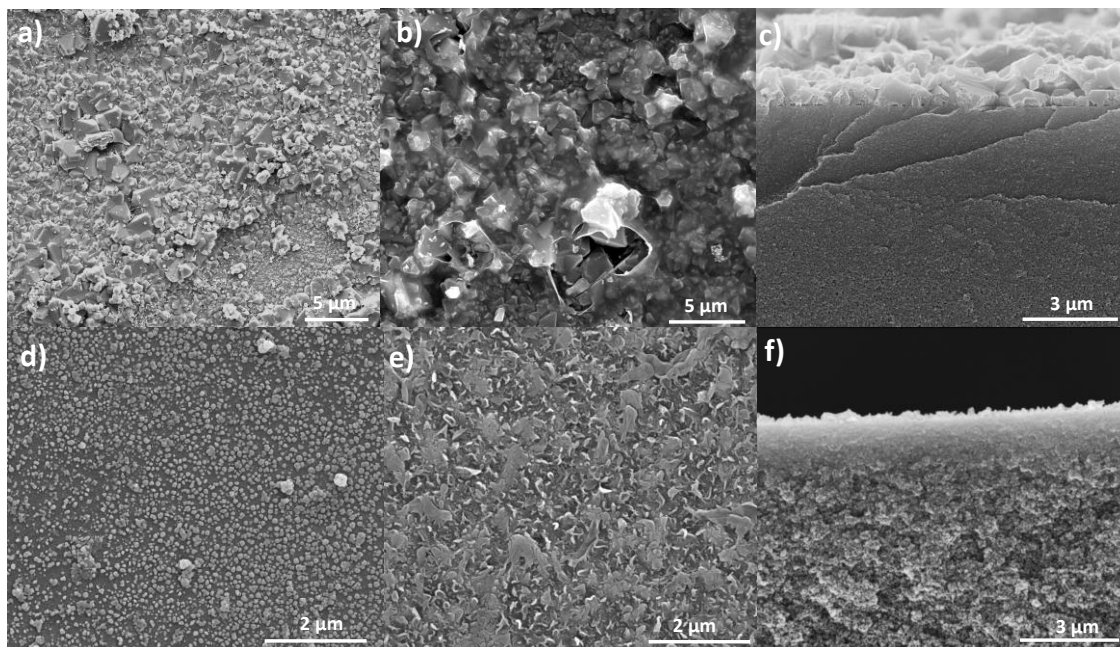


Figure 6.2: SEM images of different stages of preparation of PA/MOF BTFC Membranes. **a, b, c)** HKUST-1 before IP, after IP and cross-sectional before IP, respectively, and **d, e, f)** ZIF-93 before IP, after IP and cross-sectional before IP, respectively.

SEM images for the TFN membranes can be seen in Figure 6.3. For both MOFs, the membranes show the ridge and valley structures indicating that the PA layer has been correctly formed.

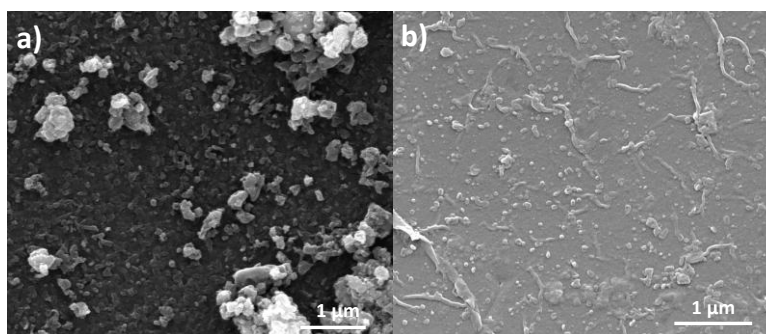


Figure 6.3: SEM of **a)** TFN-HKUST-1 and **b)** TFN-ZIF-93.

The ATR-FTIR spectra of the PA/MOF BTFC membranes and TFN membranes are shown in Figure 6.4. Peaks related to the PA layer formation appear at 1639 cm^{-1} (amide I, C=O stretching vibration), 1537 cm^{-1} (amide II, C-N stretching) and 1465 cm^{-1} and 1405 cm^{-1} (amide functionalities, -NHCO- bond).¹⁸⁷ Regarding the PA/HKUST-1 BTFC sample, these peaks are less intense due to the fact that, as seen in SEM images (Figure 6.2b), the PA layer is thinner than for PA/ZIF-93 BTFC. In addition, new peaks appear in the PA/MOF BTFC and TFN membranes (more clearly after subtraction of the TFC membrane spectrum) corresponding to the

characteristic peaks of the MOFs. In the case of the PA/HKUST-1 BTFC membrane, the bands at 1448 and 1371 cm^{-1} and at 760 and 729 cm^{-1} correspond to the COO-Cu_2 and C-CO_2 stretching vibrations, respectively.²⁷⁴ Whereas in the PA/ZIF-93 BTFC membrane, the peaks at 1492 and at 1163 cm^{-1} correspond to the C=C and C-N stretching mode, respectively, and at 1028 and at 816 and 783 cm^{-1} are related to the C-H in plane and C-H out of plane bending, respectively.²⁷⁵ This reveals their correct synthesis and that no structural changes occurred during the PA layer formation by interfacial polymerization.

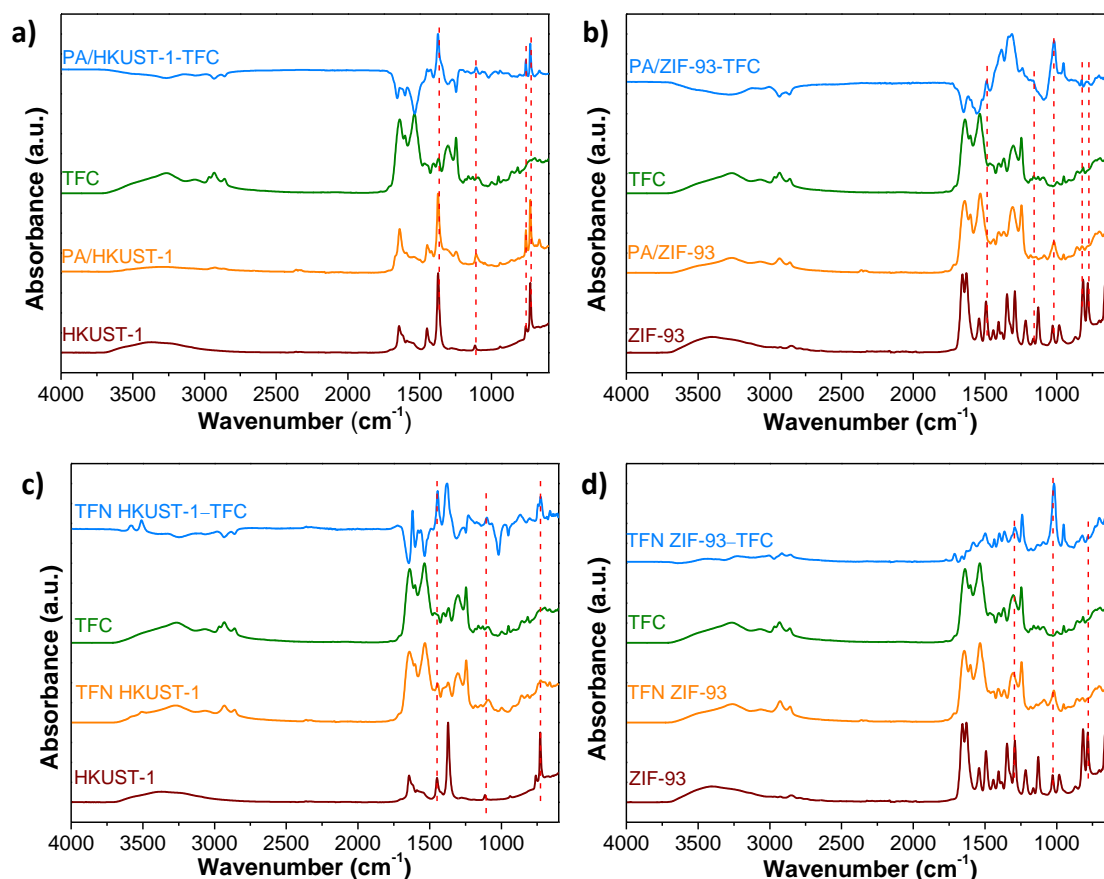


Figure 6.4: ATR-FTIR analysis of MOFs, TFC, TFN and PA/MOF BTFC membranes. **a)** PA/HKUST-1 BTFC, **b)** PA/ZIF-93 BTFC, **c)** TFN HKUST-1 and **d)** TFN ZIF-93.

Table 6.2 shows the contact angle values for the TFC, TFN and PA/MOF BTFC membranes. The measured contact angles follow a trend marked according to the added MOFs. Both MOFs are hydrophilic so the contact angle in the TFN and PA/MOF BTFC membranes decreased compared to the TFC membranes. The most hydrophilic membranes are those with HKUST-1. The TFN membranes for both MOFs are more hydrophilic than the PA/MOF BTFC membranes due to the fact that the nanoparticles in the former are more exposed to the membrane surface, while in PA/MOF BTFC the MOF layer was buried below the polyamide.

Table 6.2: Contact angle measurements.

	Contact Angle (°)
TFC	78±1
TFN ZIF-93	64±4
PA/ZIF-93 BTFC	71±3
TFN HKUST-1	51±3
PA/HKUST-1 BTFC	55±3

AFM images and derived R_a and RMS values of TFN MOF, PA/MOF BTFC and conventional TFC membranes are given in Figure 6.5. Independently of the type of MOF, the roughness is higher in the following order MOF/PA BTFC > TFN MOF > TFC membranes. The effect is more abrupt when the MOF HKUST-1 is used. Compared to the TFC membrane ($R_a = \pm 12$), the filler HKUST-1 within the polyamide layer in the TFN MOF membrane ($R_a = \pm 144$) increases the membrane roughness, in agreement with the literature.²⁶⁷ The PA/HKUST-1 BTFC membrane ($R_a = \pm 526$) produced the highest roughness value. On the other hand, the PA/ZIF-93 BTFC membrane shows a lower roughness value ($R_a = \pm 28$) than its analog of HKUST-1 ($R_a = \pm 526$) due to what has already been observed by SEM (also obvious in the AFM images) of a ZIF-93 layer with no covered areas. The increase in the roughness of the membrane surface is a factor that causes an increase in the effective membrane area and therefore can play a key role increasing the permeance.

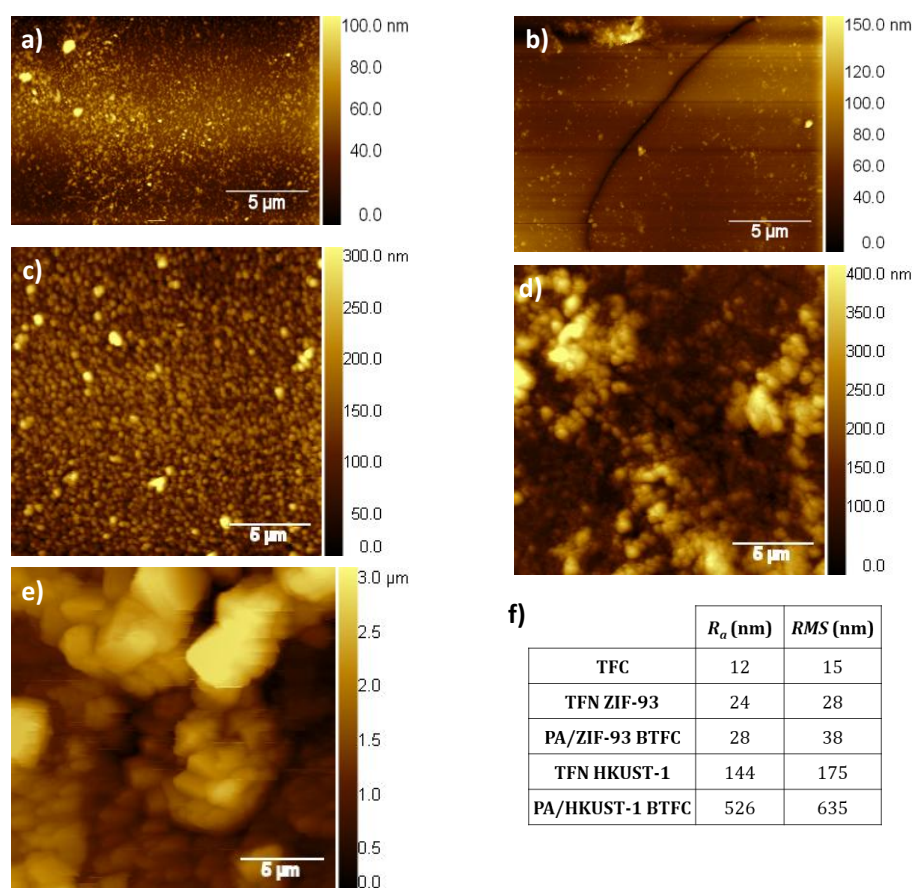


Figure 6.5: 2D AFM images of the top surface of **a)** TFC, **b)** TFN ZIF-93, **c)** PA/ZIF-93 BTFC, **d)** TFN HKUST-1 and **e)** PA/HKUST-1 BTFC membranes, and **f)** R_a and RMS values.

6.3.-Results of Diclofenac and Naproxen aqueous solution nanofiltration

First, nanofiltration was carried out using diclofenac as the solute (296.15 Da). The results obtained can be seen in Figure 6.6a and Table 6.3. The rejection values obtained in all cases were $> 99\%$. As has been observed previously in other studies, the insertion of filler particles giving rise to TFN membranes improves the membrane permeance in comparison to TFC membranes.^{9,144} In this case an additional important improvement was achieved with the PA/HKUST-1 BTFC membrane compared with the TFN membrane containing HKUST-1 particles from $6.8 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ for the TFC membrane to $33.1 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ for the PA/MOF BTFC membrane of water permeance, whereas the Diclofenac rejection was $\geq 99\%$. Figure 6.6a depicts analogous results with ZIF-93, the water permeance being $24.2 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ and the rejection $\geq 99\%$.

This increase in permeability compared to TFC membranes (calculated as $(P_{\text{PA/MOF}} - P_{\text{TFC}})/P_{\text{TFC}} \cdot 100$) in PA/HKUST-1 BTFC ($>380\%$) and in PA/ZIF-93 BTFC ($>255\%$) is related to the porosity of the MOF, the higher hydrophilicity of the membranes and the higher surface roughness. These three parameters are higher for PA/HKUST-1 BTFC than for PA/ZIF-93 BTFC membranes (see Table 6.1, Table 6.2 and Figure 6.5f) explaining the difference between both MOFs. Regarding the

permeance, other factor should be taken into account such as the lower thickness of the polyamide layer in the PA/HKUST-1 BTFC membrane

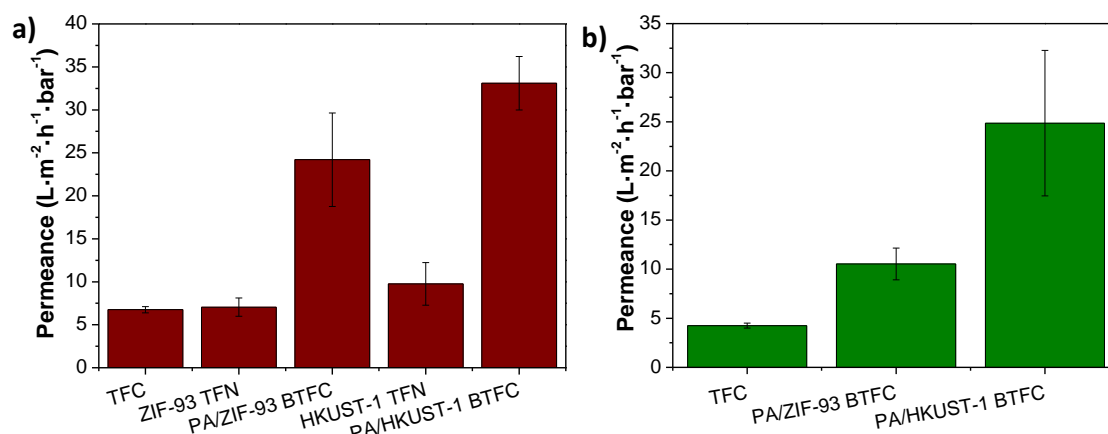


Figure 6.6: Nanofiltration performance using as solute: **a)** Diclofenac and **b)** Naproxen. The values given are an average of three membranes. Applied pressure 20 bar and temperature 20 °C. The rejection values obtained in all experiments were > 98% (see Table 6.3).

Table 6.3: Nanofiltration performance using diclofenac and naproxen as solutes. The values given are an average of three membranes. N/a: not measured.

	Diclofenac		Naproxen	
	Permeance (L·m ⁻² ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹)	Rejection (%)	Permeance (L·m ⁻² ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹)	Rejection (%)
TFC	6.8±0.4	99.3±0.3	4.3±0.3	99.3±0.3
TFN ZIF-93	7.1±1.1	99.4±0.1	n/a	n/a
PA/ZIF-93 BTFC	24.2±5.4	99.0±0.8	10.5±1.6	99.3±0.2
TFN HKUST-1	9.8±2.5	99.6±0.1	n/a	n/a
PA/HKUST-1 BTFC	33.1±3.1	99.5±0.1	24.9±7.4	98.3±0.5

Once it was established that the best performances were obtained with PA/MOF BTFC membranes, with the continuous layer of MOF coated with polyamide, these membranes were used in the nanofiltration of naproxen (230.26 Da) aqueous solution. The best performance for the nanofiltration of naproxen aqueous solution was obtained with HKUST-1 (Figure 6.6b and Table 6.3), with an increase in the water permeance from 4.3 L·m⁻²·h⁻¹·bar⁻¹ for the TFC membrane to 24.9 L·m⁻²·h⁻¹·bar⁻¹ for the PA/HKUST-1 BTFC membrane. The flow also using the PA/ZIF-93 BTFC membrane reached values of 10.5 L·m⁻²·h⁻¹·bar⁻¹. In this case, the rejection decreased somewhat from 99.3% for the TFC to 98.3% for the PA/HKUST-1 BTFC while it was maintained for the PA/ZIF-93 BTFC. The lower size of naproxen compared to diclofenac should be taken into account and, as can be seen in Table 6.1, the pore size of HKUST-1 is larger than that of ZIF-93. Thus, naproxen can diffuse more easily.

The water permeances obtained in the nanofiltration of diclofenac aqueous solution are higher than in the case of naproxen aqueous solution. This is true with all the three types of membrane (TFC, TFN and PA/MOF BTFC). This suggests that some fouling occurred when naproxen was used as the solute in the nanofiltration

process. The Hansen solubility parameters (HSP) are useful for gaining insight into the fouling phenomenon.¹⁴⁴ Table 6.4 shows the HSP of diclofenac, naproxen and polyamide (PA).

Table 6.4: Differences in the Hansen solubility parameters (Ra) calculated as described by Hansen,²¹⁶ obtained by for each pharmaceutical²⁷⁶ and PA¹⁴⁴, where each HSP correspond to a specific interaction: δ_D refers to the dispersion forces, δ_P to the dipolar forces and δ_H is due to the contribution of the hydrogen bonds.

	δ_D (MPa ^{0.5})	δ_P (MPa ^{0.5})	δ_H (MPa ^{0.5})	Ra (MPa ^{0.5}) ^a
Diclofenac	16.27	18.05	13.48	9.00
Naproxen	17.35	12.14	9.86	2.36
PA	18.0	11.9	7.9	0.00

^aCalculated according to $Ra^2 = 4(\delta_{D1} - \delta_{D2})^2 + (\delta_{P1} - \delta_{P2})^2 + (\delta_{H1} - \delta_{H2})^2$ where δ_{D1} , δ_{P1} and δ_{H1} and δ_{D2} , δ_{P2} and δ_{H2} are sets of parameters corresponding to PA and pharmaceutical, respectively.

The ratio (Ra) of the PA and each pharmaceutical indicate the affinity between them. The lower the Ra calculated, the greater the affinity. As can be seen in Table 6.4, the lower Ra value corresponds to naproxen and PA. This is consistent with a higher tendency of the PA film to be fouled by this substance as compared to Diclofenac, in agreement with the decrease in the permeance observed.

6.4.-Comparison with results published in the literatureing that obtained in this work.

Table 6.5 shows different methods of fabricating membranes related with PA/MOF BTFC membranes with the objective of increasing performance in comparison with TFC membranes. It is difficult to compare them because the materials used and the nanofiltrated solutes and solvents are not the same. However, it can be seen that in all cases a high permeance enhancement was obtained, the highest being that obtained in this work.

Table 6.5: Performance of PA/MOF membranes fabricated using different methods.

Method	MOF	Feed ^a	Permeance (L·m ⁻² ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹)	Permeance enhancement ^b (%)	Rejection (%)	Ref.
Layer by Layer	ZIF-8	CR+Water	2.7	142	99.2	173
Layer by Layer	ZIF-8	PCM+Water	4	100	55	277
Langmuir-Schaefer	MIL-101 (Cr)	SY+MeOH	10.1	35	91.1	267
		RB+MeOH	9.5	58	96	
Dip-coating	ZIF-8	SY+MeOH	8.7	50	90	171
Evaporation-controlled Filler Positioning (EFP)	ZIF-8	NaCl+Water	2.75	189	83	268

6.-Polyamide/MOF bilayered thin film composite membranes for the removal of pharmaceutical compounds from water

Method	MOF	Feed ^a	Permeance (L·m ⁻² ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹)	Permeance enhancement ^b (%)	Rejection (%)	Ref.
Interfacial synthesis	HKUST-1	DIC+Water	33.1	386	99.5	This work
	ZIF-93		24.2	256	99	

^aCR: Congo red (697 g·mol⁻¹), PCM: Paracetamol (151 g·mol⁻¹), SY: Sunset yellow (450 g·mol⁻¹), RB: Rose bengal (1017 g·mol⁻¹), NaCl: Sodium chloride (58 g·mol⁻¹) and DIC: Diclofenac (296 g·mol⁻¹).

^bThe permeance enhancement was calculated as follows: $\% = \frac{P_{PA/MOF} - P_{TFC}}{P_{TFC}} \cdot 100$

Several studies have been reported in the literature concerning the removal of pharmaceuticals by nanofiltration using different membrane polymers. For example, Dong et al.¹⁶⁴ synthesized polysulfone TFN membranes using zeolites as fillers obtaining a permeance of 2 L·m⁻²·h⁻¹·bar⁻¹ and a rejection of ≈90% of the tested pharmaceutically active compounds (PhACs). Vergili²⁷⁸ studied the application of the commercial membrane FM NP010 (polyethersulfone) to the removal of diclofenac, ibuprofen and carbamazepine and obtained a rejection of 88% of diclofenac with a water permeance of 7 L·m⁻²·h⁻¹·bar⁻¹. Basu et al.²⁷⁷ incorporated MOF ZIF-8 on a polysulfone support by the layer by layer method and applied the resulting membrane to the nanofiltration of Paracetamol, achieving a rejection of 55% and a permeance of 4 L·m⁻²·h⁻¹·bar⁻¹. Table 6.6 shows some additional examples of the application of nanofiltration to the removal of diclofenac and naproxen.

Table 6.6: Performance of different membranes in the nanofiltration of diclofenac and/or naproxen

Membrane	Drug	Permeance (L·m ⁻² ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹)	Rejection (%)	Ref.
TFN (PA) Zeolite	Diclofenac	2	92	164
DOW FILMTEC™ NF270	Diclofenac	10.3	85	279
DK (GE Osmonics)	Diclofenac	3.6	71	279
FM NP010 (Microdyn-Nadir, GmbH)	Diclofenac	7	88	278
Trisep® TS-80	Diclofenac	4.3	89.5	280
	Naproxen		89	
Desal HL (GE Osmonics)	Diclofenac	7.2	87.5	280
	Naproxen		78	

Membrane	Drug	Permeance ($\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$)	Rejection (%)	Ref.
PA/HKUST-1 BTFC	Diclofenac	33.1	99.5	This work
	Naproxen	24.9	98.3	
PA/ZIF-93 BTFC	Diclofenac	24.2	99	This work
	Naproxen	10.5	99.3	

6.5.-Stability of Polyamide/HKUST-1 membrane

To check the membrane stability, PA/HKUST-1 BTFC (with which the best results were obtained) and TFC membranes were submitted to 3 nanofiltration cycles using Diclofenac as the solute. Figure 6.7 shows the percentage of the normalized permeance obtained in each cycle. As can be seen, the decrease in the permeance, mainly caused by fouling, was higher for the TFC membranes than for the PA/HKUST-1 BTFC membranes. Fouling is produced by complex interactions between the membrane surface and the solute dissolved in the feed solution. Two of the factors that come into play in these interactions are the hydrophilic/hydrophobic character of the membrane surface and the electrostatics interactions between this and the solute.²⁸¹

Hydrophobic membranes, with their surfaces more inclined to interact with organic molecules, are more prone to fouling. As Table 6.2 shows, the introduction of the HKUST-1 layer increased the membrane hydrophilicity, giving rise to a low contact angle of 55° , ca. 20° below that of the TFC membrane. Therefore, there was less fouling and the permeance decrease in each cycle was lower.

However, HKUST-1 has been reported as a material with low stability in water.¹⁸⁸ Presumably, therefore, the duration of the nanofiltration cycles is not long enough for the HKUST-1 to suffer important changes altering the permeance and rejection. This is in agreement with previous works that show that the structure of HKUST-1 is maintained in Mixed Matrix Membranes after 30 h under mild acidic reaction conditions (acetic acid and ethanol esterification) which are more drastic conditions.²⁷¹ On the other hand, ZIFs are known for their hydrothermal stability²⁸² and, specifically, ZIF-93 has been tested for the adsorption of 5-hydroxymethylfurfural (HMF)²⁸³ and polyols²⁸⁴ from aqueous solution. Therefore, the PA/ZIF-93 BTFC membrane is a plausible alternative to the PA/HKUST-1 BTFC since, although it has a lower permeation, its stability in water is greater.

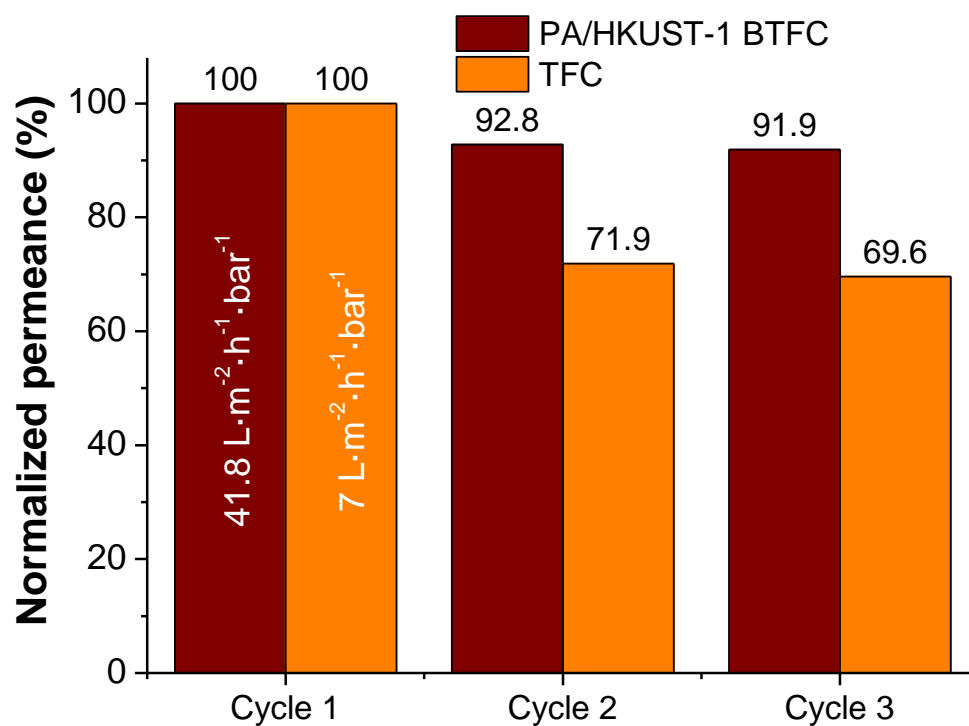


Figure 6.7: Percentage of the normalized permeance obtained in each cycle with diclofenac used as solute. Applied pressure 10 bar and temperature 20 °C.

Thin Film Nanocomposite Membrane with the Minimum Amount of MOF by the Langmuir-Schaefer Technique for Nanofiltration

7.1.-CHARACTERIZATION OF LS-TFN MEMBRANES

7.2.-OSN RESULTS

Adapted with permission from M. Navarro, J. Benito, L. Paseta, I. Gascón, J. Coronas and C. Téllez, “Thin-Film Nanocomposite Membrane with the Minimum Amount of MOF by the Langmuir–Schaefer Technique for Nanofiltration”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10 (1), 1278–1287, DOI: 10.1021/acsami.7b17477. Copyright 2018 American Chemical Society.

7.-Thin film nanocomposite membrane with the minimum amount of MOF by the Langmuir-Schaefer technique for nanofiltration

In the chemical and pharmaceutical industries and in the manufacturing of food, textiles and paper, the nanofiltration membrane system is gaining great importance as a flexible, energy-efficient and low-cost separation technology for aqueous and organic feeds.^{126,285} In particular, organic solvent nanofiltration (OSN) focuses on the separation, recovery and disposal of organic solvents.

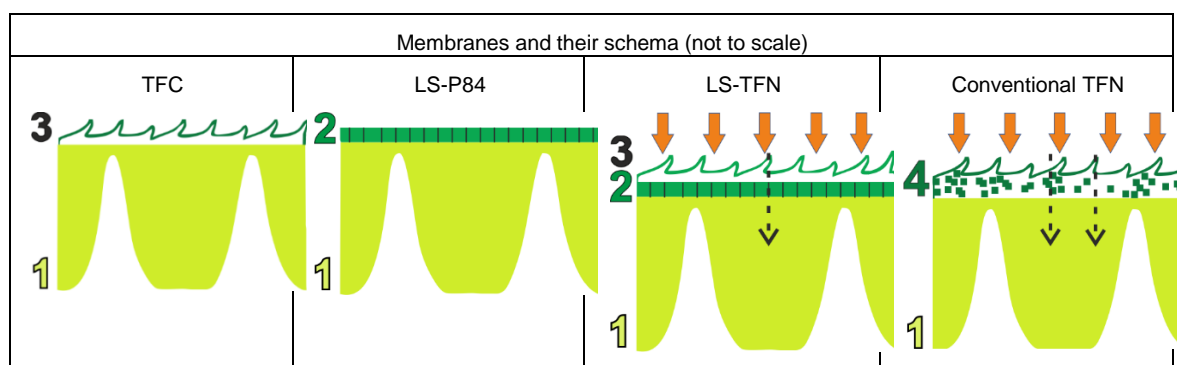
This membrane technology demands materials easily available and capable of retaining multivalent ions and low molecular weight organics in the wide range of 200-1000 g·mol⁻¹.^{7,286-288} Acid dyes are present in the waste from several of the above-mentioned industries and have molecular sizes in this range. Their removal from water and organic solvents is a must as they can cause severe damage to the environment and human health due to their toxic and carcinogenic properties.²⁸⁹⁻²⁹⁰ In several nanofiltration studies these contaminants have not only been removed from water^{172-173,268,291-292} and from more aggressive solvents such as methanol^{9,144,169,202} and toluene,²³³ but they have also been used for characterizing the molecular weight cut-off of membranes. Polymeric membranes display valuable tuneable properties, namely mechanical stability, structural diversity, relatively low fabrication costs and ease of industrial scale-up.^{7,286-288} With regard to organic solvents, solvent resistance should be guaranteed and thus the chemical stability of the polymer is crucial. In order to be applicable to a broad range of solvents, only intrinsically stable and cross-linked polymers should be considered in OSN.²⁹³

Thin film composite (TFC) membranes (Table 7.1) consist of an asymmetric type of polyimide (PI) membrane obtained by phase inversion that serves as a support. The selective layer is a polyamide (PA) thin film grown *via* interfacial polymerization^{7,294} at the top of the previous sub-layer. The cross-linked PA active layer has been prepared using m-phenylenediamine and trimesoyl chloride as monomers.^{215,295} Gorgojo et al.²¹⁵ described the structure of the PA layer as an ensemble of two layers: a loose and negatively charged one on the outside and a cross-linked one in contact with the PI support. TFC membranes have been commonly applied in several membrane separation processes. As a matter of fact, in 2001 the Norwegian Statkraft company employed TFC membranes in their large scale osmotic power plant. For their part, Dow® and Koch Membrane Systems companies developed TFC membranes for aqueous separations.^{139,296} Furthermore, TFC membranes can be easily employed to OSN since they consist of two polymeric layers chemically stable in a wide range of organic solvents. In fact, their commercialization in the field of nanofiltration of organic solvents has been conducted by several companies, namely Koch Membrane Systems, Evonik, SolSep BV and GE Osmonics.¹³⁹

Thin film nanocomposite (TFN) membranes (Table 7.1) were first designed by Jeong et al.¹⁶¹ by embedding molecular sieve nanoparticles inside the PA layer, broadly following the mixed matrix membranes (MMMs) approach. Metal-organic frameworks (MOFs), built from organic linkers and metal-containing clusters, were first included in this manner as fillers in TFN membranes by Sorribas et al.,⁹ showing better affinity with polymer chains than other types of porous nanoparticles. Moreover, Sorribas et al used TFN membranes for OSN application for the first time, and reported higher MeOH permeation than with TFC membranes, without sacrificing rejection.

A great challenge to be overcome in TFN membrane preparation is the tendency of MOFs to agglomerate and localize heterogeneously inside the PA layer.⁸ To illustrate this phenomenon, Table 7.1 shows the possible permeate pathways between the LS-TFN membrane, in which fillers are organised in a monolayer, and the conventional TFN membrane, in which fillers are dispersed heterogeneously.

Table 7.1: Membranes synthesized in this work. Numbers indicate the components of each membrane: (1) indicates the cross-linked asymmetric PI (P84®) support, (2) show the LS-MIL-101(Cr) monolayer, and (3) and (4) indicate the PA selective layer and the PA layer with MIL-10(Cr) NPs inside, respectively.



As previously reported,⁹ MOF nanoparticles (NPs) facilitate and enhance MeOH permeance due to their pore system. In conventional TFN membranes, MOF NPs are heterogeneously embedded inside the PA layer and the permeate flows either through the combination of the PA and MOF pores or through the PA layer, since PA areas free of MOF nanoparticles are more likely to be present. In the LS-TFN membrane, a thin PA layer is well formed on top of the MOF monolayer and the MeOH continuously permeates through the combination of the PA layer and the MOF pores. Thus, a lower permeance is more probable to be achieved in conventional TFN than in LS-TFN membranes. Furthermore, the presence of MOF agglomerates can be a drawback, contributing to the formation of unselective defects between them, provoking a reduction in the degree of cross-linking of the PA¹⁷³ and consequently the damage to selectivity,²⁶⁸ which is less likely to occur in LS-TFN membranes.

On the other hand, Morris²⁹⁷ suggested that the control of the orientation of the porous material and therefore its pore system, ensures high quality films and B  tard and Fischer²⁹⁸ compiled many strategies to produce thin MOF layers suitable for countless applications. For their part, Ha et al.²⁹⁹ emphasized the

importance of the organization of uniformly oriented zeolite monolayers in order to be widely applied in industry, for molecular separations and size-selective chemical sensors.³⁰⁰

Accordingly, recent experiments have been done to avoid MOF agglomeration and to control their growth process, especially their size, in order to design thin MOF membranes. For instance, by means of the interfacial synthesis method, continuous ZIF-8 layers^{172,301} of 250 - 300 nm in thickness were obtained after only one synthesis cycle at room temperature. Moreover, a multilayer structure in nanocomposite membranes was produced *via* solvothermal synthesis by the in situ growth of ZIF-8, using a layer-by-layer procedure.¹⁷³ Another determining factor in the performance of OSN membranes is the surface roughness and morphology, owing to the fact that this directly relates to the enlargement of the effective surface area that may well result in flux increase³⁰² and eventually in fouling.³⁰³⁻³⁰⁴ The fouling phenomenon constitutes an important limiting parameter in the performance of nanofiltration membranes and its reduction affects operation costs and energy and chemical consumption. Designing a hydrophilic top selective layer is a determining factor to reduce fouling in the OSN membrane by preventing chemical interactions with foulants.^{143,161} Since improving hydrophilicity in the membrane surface is desirable, dimethylformamide (DMF) post-treatments²¹⁵ and the incorporation of negatively charged-hydrophilic fillers such as MOF MIL-101(Cr) NPs^{9,144,202} have been implemented to enhance OSN membrane performance.

Other strategies, like the bottom-up Langmuir-Blodgett (LB) methodology (vertical deposition), has recently been applied to improve the performance of polysulfone and polyacrylonitrile ultrafiltration membranes with thin monomolecular coatings of poly-4-vinylpyridine (PVPyr) or latex particles.³⁰⁵ Previous studies to obtain smooth, uniform, ordered and high crystallinity polymer thin films have been conducted to enhance the charge transport properties in electronic devices, by using LB or Langmuir-Schaefer (LS) methodologies.³⁰⁶⁻³⁰⁸ Nowadays, LB technology focuses on the industrial-scale production of defect-free films on a square-meter substrates.³⁰⁹ Commercial troughs and two alternative film deposition routes are being developed for that purpose: automatic Roll-to-Roll LB processing for large device areas, and the LS methodology (horizontal deposition), since it allows to fabricate resistant, uniform and high-quality monolayers. In regard with this, we report the fabrication of a hydrophilic MOF monolayer on cross-linked asymmetric polyimide (P84®) supports before the interfacial polymerization stage, by the LS methodology. Although we have previously demonstrated that MIL-101(Cr) LB films deposited onto different substrates (glass, quartz and QCM crystals) were highly compact and dense,^{176,310} in this case we found that vertical deposition was not suitable when the substrate has a porous and hydrophilic nature, which is the case of P84®, and horizontal deposition (LS methodology) was needed. As a result, a LS-MIL-101(Cr) film has been incorporated

for the first time in TFN membranes for nanofiltration and in particular for OSN application. Through the LS approach, we have been able to position the MOF in a controlled manner forming a monolayer free of agglomerates. Thus, organic solvent permeance has been efficiently enhanced by the hydrophilic porous structure of the MOF MIL-101(Cr)³⁰ (MIL; Materials of Institute Lavoisier), built up from trimers of Cr octahedral, whose large pores and cavities are 1.2-2.9 nm and 2.9-3.4 nm in size, respectively.³¹¹ On the other hand, negligible loadings of MOF nanoparticles have been used to prepare the LS-MIL-101(Cr) film. In particular, less than 82% of MOF (MIL-101(Cr)) was required to fabricate the LS-TFN membranes in comparison with the TFN membranes of Van Goethem et al.,²⁶⁸ who claimed to have considerably lessened (80 times reduction) the amount of MOF filler (ZIF-8) in comparison to other conventional MOF-TFN membranes.^{9,144,197,202} As a consequence, this may result in the reduction of the costs associated with the membrane preparation. A comparative study of the OSN performance of the three types of membranes (TFC, LS-TFN and conventional TFN) has been conducted, with an exceptional increase in permeance for the LS-TFN membranes, in which the nanosized MIL-101(Cr) fillers were organized in a monolayer.

7.1.-Characterization of LS-TFN membranes

The membranes fabricated in this work are listed and represented in Table 7.1. The MOF MIL-101(Cr) was used as the filler for the TFN membranes and was synthesized by microwave irradiation, following a previous publication.¹⁷⁶

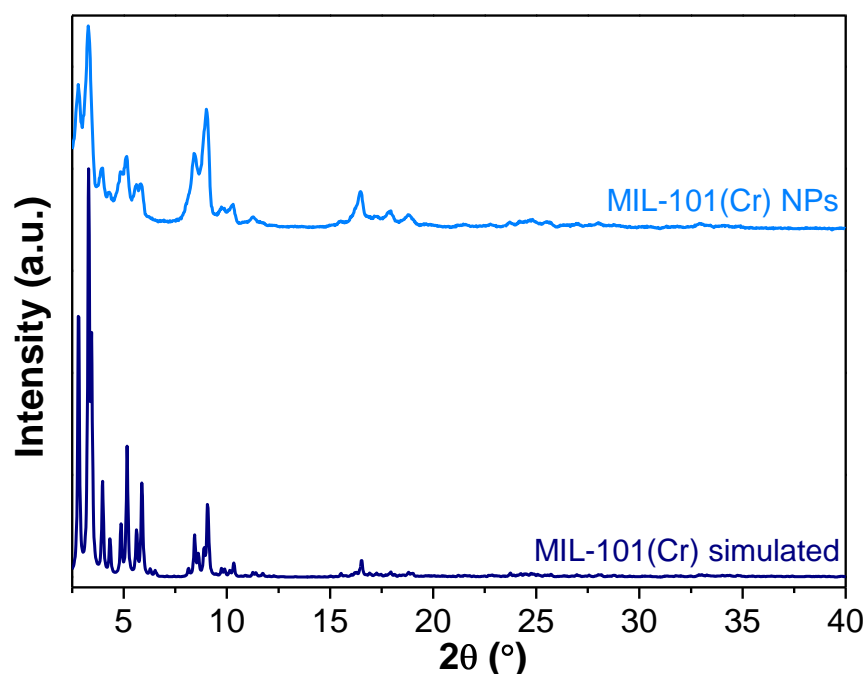


Figure 7.1: XRD pattern of the MIL-101(Cr) NPs synthesized in this work. Simulated XRD of the MIL-101(Cr) crystalline material has also been included.³⁰

Pure nano-MIL-101(Cr) crystals (see XRD pattern in Figure 7.1) were produced with 60 ± 20 nm in size (Figure 7.2a). LS-MIL-101(Cr) film transferred onto a

carbon mesh grid was used to check the layout of the crystals by means of TEM, confirming the formation of a monolayer. It should be noted that some crystal faces are in contact, as Figure 7.2a shows. However, they are beam sensitive and apart from suffering loss of crystallinity, the crystals tend to segregate during TEM observation. The longer the time they were under the beam, the more the original LS layout was broken apart (Figure 7.2a).

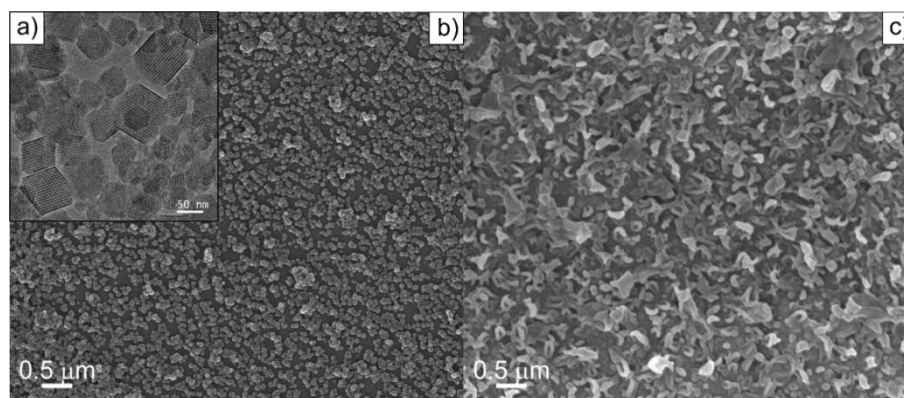


Figure 7.2: **a)** TEM image of a LS-MIL-101(Cr) film transferred onto a carbon mesh TEM grid; **b)** SEM image of the surface of a LS-MIL-101(Cr) film over a cross-linked asymmetric PI (P84®) support (LS-P84); **c)** SEM image of the surface of a LS-TFN membrane.

Overall, a negligible amount of MIL-101(Cr) NPs was required to achieve their successful transfer onto the support. The SEM images in Figure 7.2b and Figure 7.3 illustrate the substrate coating of a LS film of MIL-101(Cr), which nearly covers the whole surface of the cross-linked asymmetric PI (P84®) support and mimics its superficial morphology for at least 0.47 mm² (the area of the image). In particular, Figure 7.2b and Figure 7.3b have been used to calculate the coated surface area of the cross-linked asymmetric PI (P84®) with the LS-MIL-101 (Cr) film, and it has proved to be $70.5 \pm 1\%$.

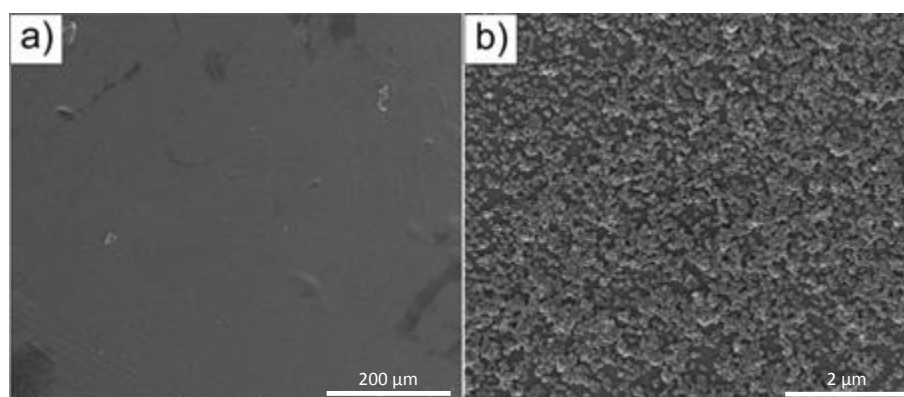


Figure 7.3: **a)** and **b)** Additional SEM images of the surface of a LS-MIL-101(Cr) film over a cross-linked asymmetric PI (P84®) support (LS-P84) at different magnifications, used to calculate the coated surface area of the support with the MIL-101(Cr) monolayer.

Although LS films on PI are slightly less dense than the LB films previously obtained in other substrates,^{176,310} they are compact enough for our purposes and the continuity and integrity of the LS-MIL-101(Cr) monolayer have been

demonstrated for an area of at least $45 \mu\text{m}^2$ and along a distance of $13 \mu\text{m}$, using Figure 7.2b and Figure 7.3b, and Figure 7.3a, respectively.

Regarding to the Benito et al.^{176,310} surface pressure-area isotherm (Figure 7.4), the theoretical density of MIL-101(Cr) NPs at the transference surface pressure is $3.8 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$. This isotherm is consistent with the formation of a compact film, owing to a considerable fast increase of the surface pressure up to $40 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. $3.8 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ is the maximum amount of material that is added to the support by the LS methodology. In fact, the improvement in the reduction of the MOF used in comparison with conventional membranes^{9,144,197,202} is remarkable. When a MOF-TFN membrane is prepared by the conventional procedure, a 0.2% (w/v) 30 mL solution of dispersed MOF in hexane is used for a support with identical unit area, but only small amounts of MOF NPs are effectively incorporated as fillers in the TFN membrane. Van Goethem et al.²⁶⁸ followed the evaporation-controlled filler positioning (EFP) procedure to design TFN membranes, requiring amounts of MOF 80 times smaller than those required by conventional routes and without any MOF loss. Taking into account that Van Goethem's optimal MOF loading for achieving the best membrane performance was 0.005% (w/v) in 12.5 mL of hexane for a 30 cm^2 support and no MOF loss occurred, we have calculated that in this case $20.8 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ of ZIF-8 NPs were incorporated in the TFN membranes. This indicates that the LS-TFN membranes require about 82% less MOF per support unit area compared to the EFP-TFN membranes.

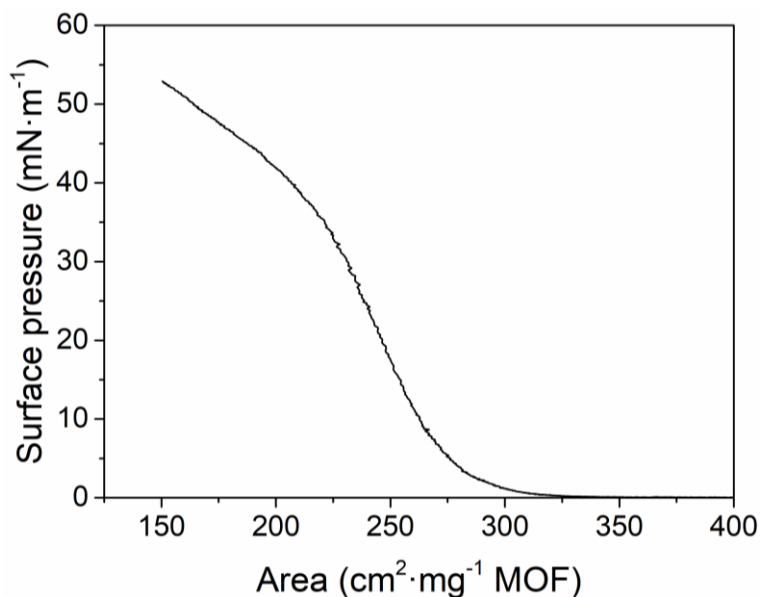


Figure 7.4: Surface pressure vs Area per mg of MOF isotherm of MIL-101(Cr) NPs + 1% Behenic Acid in the chloroform : methanol (4:1) dispersion. Based on Benito et al.¹⁷⁶

After the LS-MOF transference, a PA thin film layer is formed on top of the LS-P84 support and the irregular morphology of the polymer layer, characterized by ridges and valleys, veils the existence of the LS-MIL-101(Cr) monolayer underneath (Figure 7.2c). It is also important to note that the total amount of MOF incorporated in the membrane resisted attached to the support during the

interfacial polymerization process to prepare the PA film. This is due to the fact that no NPs were lost towards the water and organic solutions. An achievement of this kind could be implemented in other composite membranes where compact and homogeneous films that totally cover the support surface are mandatory. In addition, this will help save expenses associated to MOF synthesis since the small excess of NPs remains in the LS bath and could be easily reused. This would be more difficult if the NPs were combined with the interfacial polymerization reactants, as typically happens when preparing conventional TFN membranes

SEM or EDX techniques on the surface of the membrane were not powerful enough to image or detect the presence of MOF crystals in the membrane. Therefore, in order to reveal the good formation of the MOF-monolayer and its resistant location even after the deposit of the PA layer, a composition profile was analyzed by XPS. The idea was to profile the sample from the top, where the polyamide is, and then to descend until reaching the LS-MIL-101(Cr) monolayer. LS-P84 sample was used as a reference for the atomic percentages of Cr present in the LS-MIL-101(Cr) film and the C/N ratio of the PI. Then, starting from the top of the membrane, Ar⁺ bombardment was performed in the LS-TFN membrane and an average composition was calculated from three measurements taken at the same depth level along the depth profile. The atomic percentages of Cr, C and N are shown for each sample at different etching cycles that correspond to different profile depths. Ideally a decline in the Cr signal would take place while reaching the cross-linked asymmetric PI (P84[®]) support, and the C/N ratio is expected to be higher for PI than for PA. The XPS data shown in Table 7.2 confirm this previously formulated hypothesis.

Table 7.2: Atomic compositions of C, N and Cr of a LS-P84 and a LS-TFN systems analyzed *via* XPS, after a given number of bombardment cycles with Ar⁺.

System	N° etching cycles	% C	% N	% Cr
LS-P84		95.28	4.50	0.21
LS-TFN	0	86.90	13.02	0.08
	20	89.10	10.68	0.21
	50	95.17	4.70	0.13

Before starting the etching process, the contribution of Cr to the atomic percentage of the three elements could be detected but was the smallest, indicating that the thickness of the PA layer is particularly low. After 20 Ar⁺ etching cycles, a slight increase in the C/N ratio was observed. In addition, the Cr percentage rose to a value close to that of the LS-P84 system (0.21%). The nearly complete removal of the PA layer was achieved after 50 cycles, as the C/N ratio showed a sharper increase. Additionally, the Cr percentage started decreasing (0.13%), meaning that the XPS data was then taken closed to the bottom of the LS-MOF film.

Figure 7.5a and Figure 7.5b show the STEM images of a LS-TFN lamella obtained by FIB, illustrating the continuity of the LS thin monolayer in between the “sandwich” of polymers: the cross-linked asymmetric PI (P84[®]) support at the bottom and the polyamide thin layer at the top. The preparation of the lamella required the deposition of two Pt coatings that have also been imaged, represented by letters d and e (electron and ion-beam-deposited-layer, respectively). In addition, it is important to note that prior to FIB Pt deposition, the LS-TFN membrane was coated with Pt to make the sample conductive (Figure 7.5b), in the same way as for other microscopy techniques. This Pt coating stands out (whiter in the image) from the other Pt depositions and the cross-linked asymmetric PI (P84[®]) support. As a consequence of the FIB Pt depositions, the edges of the MIL-101(Cr) NPs were impregnated with Pt, highlighting their localization and distribution and the fact that the LS-MOF monolayer was almost free of MOF agglomerates that could hinder the membrane separation performance. In fact, the Pt contribution in the EDS line spectrum of 2 (inset in Figure 7.5c), which corresponds to the edge of a MIL-101(Cr) nanoparticle, contrasts with the absence of Cr whose contribution has only been detected in the inside of a MIL-101(Cr) NP (EELS spectrum 3, Figure 7.5c). Although Pt is still detected in the inside of a MIL-101(Cr) NP by EDS, its peak is less intense, while the Cr contribution is clearly represented (Figure 7.6a). The EELS line scan of 1, which corresponds to the cross-linked asymmetric PI (P84[®]) support (Figure 7.5c), and the EDS spectrum (Figure 7.6b) evinces neither the presence of Pt nor that of Cr but only confirms the presence of C, as expected.

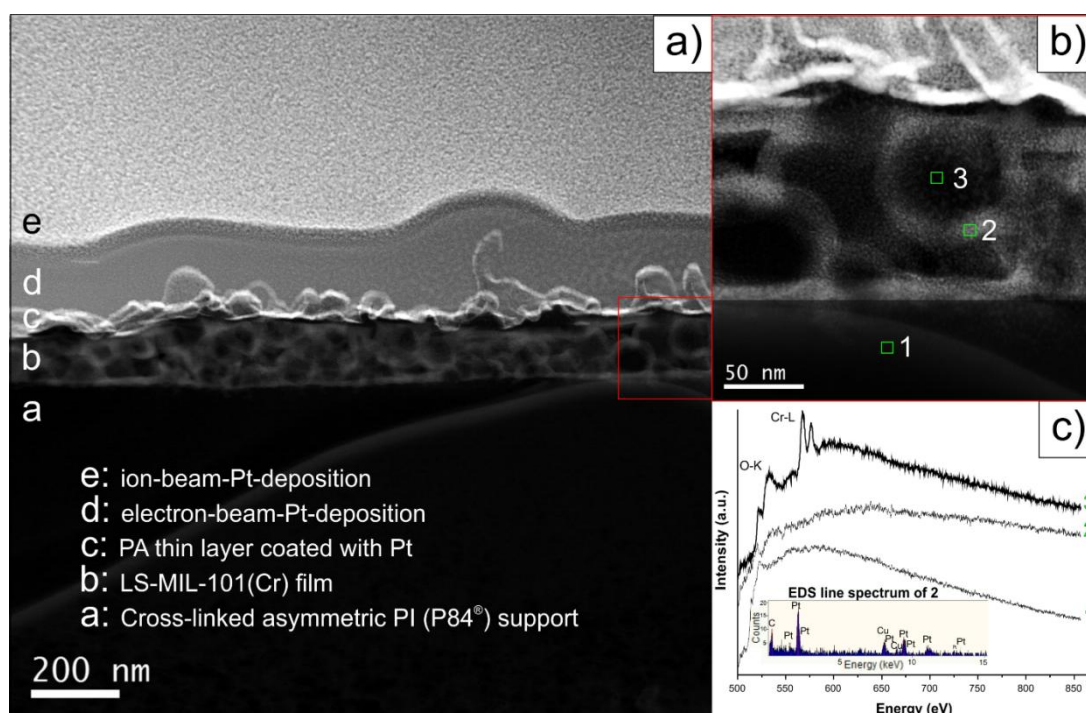


Figure 7.5: a) and b) STEM images of the LS-TFN lamella that illustrate the LS film of MIL-101(Cr) NPs in between the polymer system (PI at the bottom, PA at the top): a) the elements that constitute the FIB lamella imaged by STEM are indicated as a, b, c, d and e; b) magnified area from a). 1, 2 and 3 indicate the areas where EELS and EDS spectra (represented in c)) have been recorded.

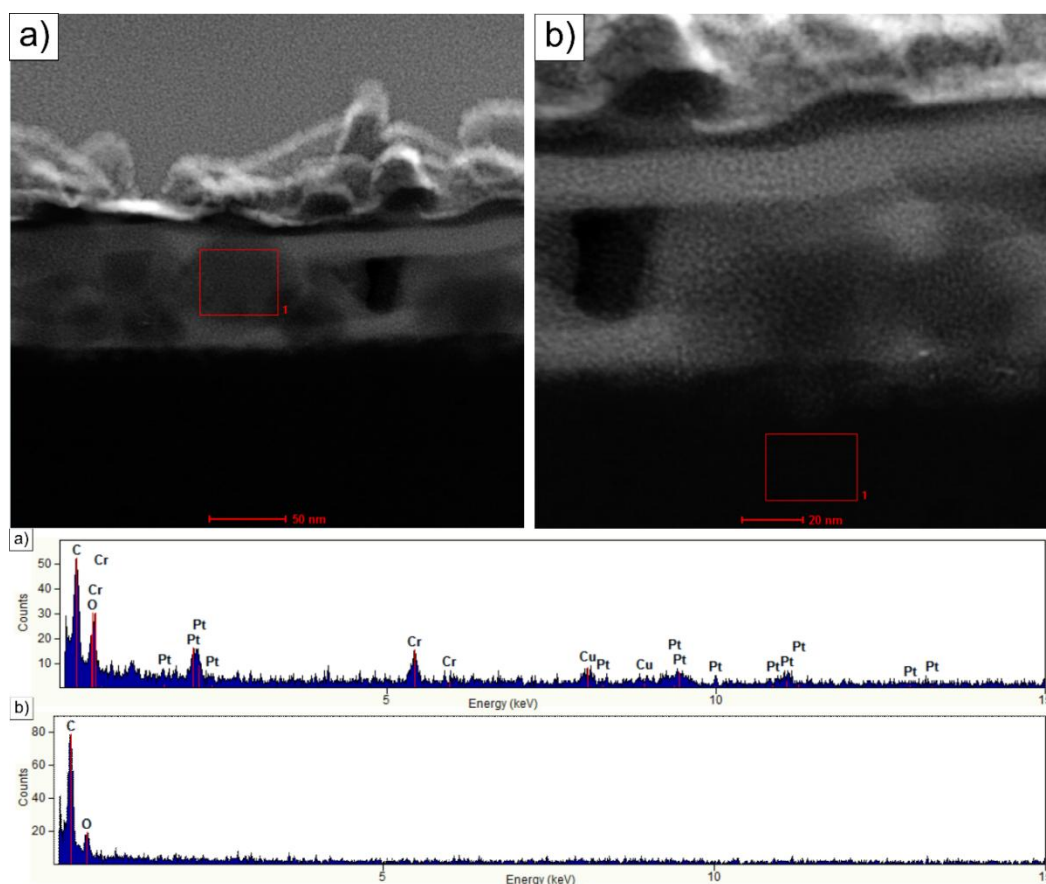


Figure 7.6: **a)** STEM image of the LS-TFN lamella and EDS spectra of the area analyzed in the rectangle, that corresponds to the inside of a MIL-101(Cr) NP; **b)** STEM image of the LS-TFN lamella and EDS spectra of the area analyzed in the rectangle, that corresponds to the cross-linked asymmetric PI (P84®) support.

Moreover, the thickness of the LS-MIL-101(Cr) monolayer was measured using Figure 7.5a, Figure 7.5b and Figure 7.6, being 60-110 nm that is in good agreement with our filler particle size. The LS-MIL-101(Cr) monolayer in combination with the polyamide thin layer was also measured, being 130-275 nm. The polyamide nanocomposite layer thickness is in good agreement with the findings reported by Lind et al.¹⁶² (100-300 nm) and Van Goethem et al.²⁶⁸ (100-200 nm).

AFM images of LS-P84, TFC, LS-TFN and conventional TFN membranes are given in Figure 7.7 and Figure 7.8, and the corresponding R_a and RMS values are presented in Table 7.3. In particular, the RMS parameter is more sensitive to big peaks and valleys. The surface topography of the bare cross-linked asymmetric PI (P84®) support (Figure 7.7a and Figure 7.7b) inspected by AFM was used as a reference to characterize the changes in roughness and morphology in comparison with the rest of the composite membranes, especially focusing on the samples containing the MOF. All the membranes were analyzed before any DMF post-treatment; therefore, they will show rougher surfaces than after having been tested in the OSN experiments. Compared to the bare cross-linked asymmetric PI (P84®) support ($R_a = \pm 2.1$) (Figure 7.7a, b), the characteristic ridge and valley PA surface in TFC membranes increases the membrane roughness ($R_a = \pm 24.8$) (Figure 7.8a), and so does the LS-MIL-101(Cr) film procedure in LS-P84 membranes ($R_a =$

± 50.6) (Figure 7.7c, d). Interestingly, when adding the thin PA layer to form the LS-TFN membrane, the R_a value decreases considerably down to ± 47.0 and its surface becomes smoother (Figure 7.8b). On the other hand, the increase in roughness when comparing the TFC with the two TFN membranes is enough to provoke an enhancement in the membrane permeance, as it will be showed in due course, but it is not too marked so as to harm rejection and produce a defective membrane.²⁹⁹

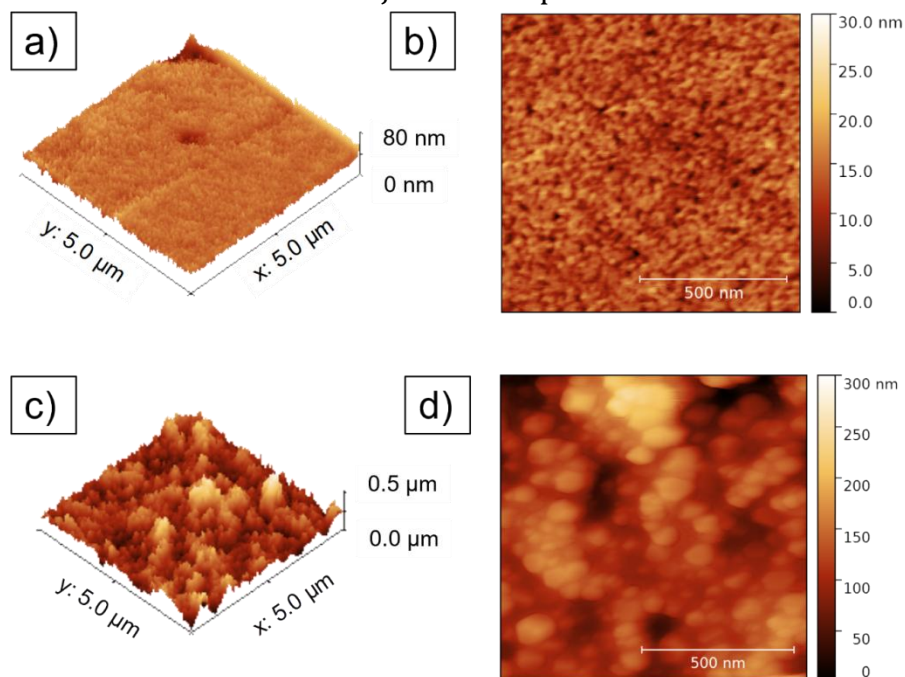


Figure 7.7: a) 3D and b) 2D AFM images of the bare cross-linked asymmetric PI (P84®) support; c) 3D and d) 2D AFM images of the LS film of MIL-101(Cr) NPs on the cross-linked asymmetric PI (P84®) support (LS-P84).

Upon comparing R_a and RMS values of LS-TFN and conventional TFN membranes (Table 7.3), the LS-TFN membrane has the smoothest and homogeneous surface. AFM images of a conventional TFN membrane (Figure 7.8c) show a random distribution of MIL-101(Cr) NPs in the PA layer in comparison with LS-TFN membranes, due to the absence of a well-formed MOF monolayer that it has been clearly formed in the LS-TFN membrane.

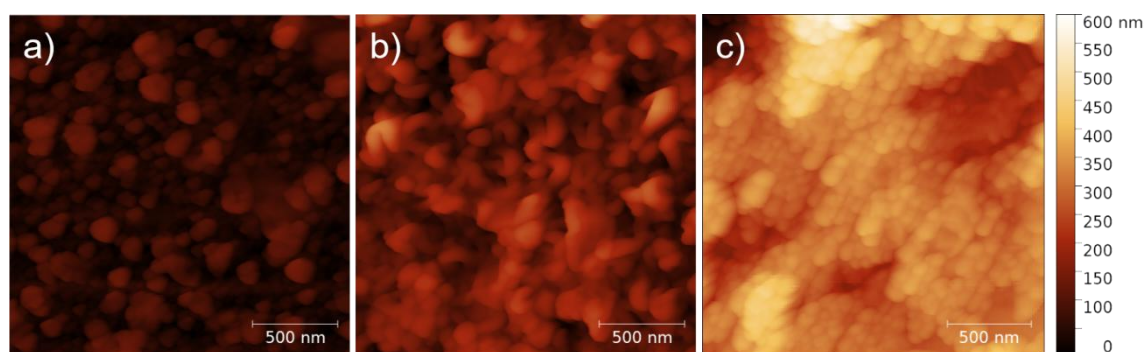


Figure 7.8: AFM images of the surface of a) TFC membrane; b) LS-TFN membrane and c) conventional TFN membrane.

7.-Thin film nanocomposite membrane with the minimum amount of MOF by the Langmuir-Schaefer technique for nanofiltration

Table 7.3: Mean surface roughness (R_a) and root mean square (RMS) values of the cross-linked asymmetric PI (P84®) support, LS-P84, TFC, LS-TFN and conventional TFN membranes. Each value was calculated from 3 images taken from 4 μm^2 of different substrates.

	Cross-linked asymmetric PI (P84®) support	LS-P84	TFC	LS-TFN	Conventional TFN
R_a (nm)	2.1 ± 0.0	50.6 ± 1.2	24.8 ± 1.7	47.0 ± 0.2	52.7 ± 0.6
RMS (nm)	2.7 ± 0.1	62.8 ± 0.1	30.7 ± 1.2	57.5 ± 1.7	64.7 ± 0.2

7.2.-OSN results

Figure 7.9 shows the performance of TFC, LS-TFN and conventional TFN membranes in terms of the MeOH/dye system (Figure 7.9a) and rejection (Figure 7.9b) when using SY (in orange) or RB (in pink) as solutes. The membranes were reproducible with relatively small errors (obtained by averaging the performance of two different membranes) in the permeance and rejection values. Regardless of the solute used, it should be noted that permeance was markedly higher for the LS-TFN membranes than for the TFC and conventional TFN membranes. Nevertheless, there are several differences related with the type of solute and the type of membrane (a membrane with fillers organized in a monolayer (LS-TFN), with inhomogeneously distributed fillers (conventional TFN) or without fillers (TFC)). Focusing exclusively on SY, the methanol permeance for the TFC, LS-TFN and conventional TFN membranes is surprisingly high (from 7.5 ± 0.7 to 10.1 ± 0.5 and 7.7 ± 1.1 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$, respectively) with steady and high SY rejections greater than 90% for all membranes (from 94.0 ± 6.4 to 91.1 ± 0.9 and 97.8 ± 0.8 , respectively). The overall OSN results reported here are among the highest for MeOH permeance to date, only improved by Peyravi et al.¹⁶⁹ using functionalized TiO_2 nanoparticles and obtaining a methanol permeance of 25.2 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ and a rejection of 93% for crystal violet. Our results show a marked improvement even compared with the TFC and TFN membranes in which MOF NPs are used as fillers, like the MIL-101(Cr)-conventional TFN membranes designed by Sorribas et al.,⁹ measured in a cross-flow unit for MeOH/styrene oligomers system, and the Echaide-Gorriz et al.^{144,202} ones, whose OSN performance was measured in a dead-end module, filtrating MeOH with SY as the solute. Conversely, in these two cases, DMF was used to prepare the dope solution for the membrane casting and as the activating solvent instead of using DMSO. The MeOH permeance for TFC and TFN membranes was 1.5 ± 0.1 and 3.9 ± 0.3 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$, respectively, for Sorribas et al.⁹, and 3.3 ± 0.9 to 3.9 ± 1.0 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$, respectively, for Echaide-Gorriz et al.^{144,202}. Styrene oligomers and SY rejection were higher than 90% in all cases.

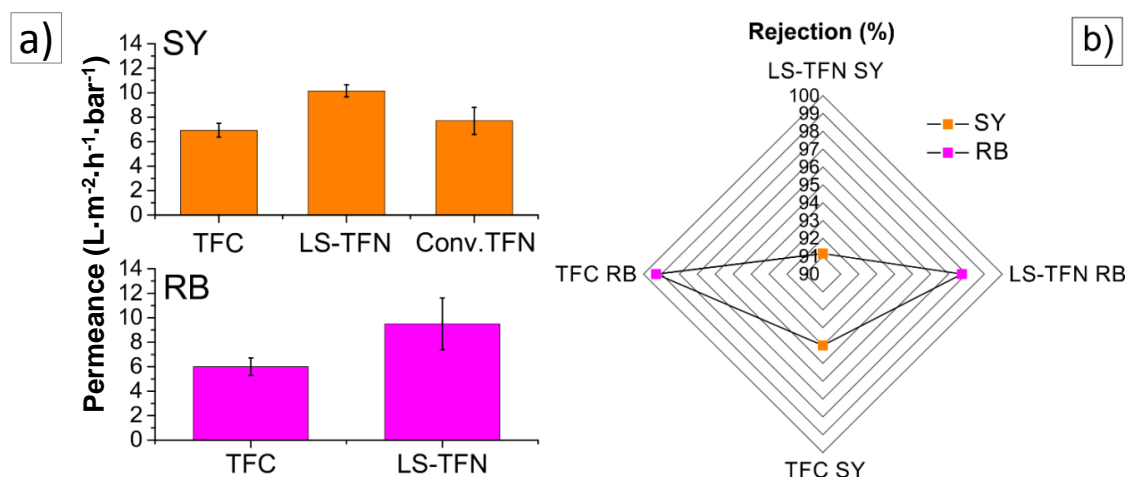


Figure 7.9: OSN performance at 20 bar and 20 °C: **a)** permeance of methanol for TFC, LS-TFN and conventional TFN membranes and **b)** rejection of solutes for LS-TFN and TFC membranes. Orange polygons correspond to Sunset yellow (SY, 450 Da) and pink ones correspond to Rose bengal (RB, 1017 Da).

Regarding the RB OSN experiments, the rejection values were very satisfactory, being > 96% for all membranes, and the MeOH permeance increased significantly in the LS-TFN membranes compared to the TFC membranes, from 6.0 ± 0.7 to 9.5 ± 2.1 L·m⁻²·h⁻¹·bar⁻¹, respectively. Due to the fact that the superior OSN performance of LS-TFN membranes in the MeOH/SY system have been demonstrated, conventional TFN membranes were not subjected to the nanofiltration of the larger solute RB. Finally, it is noteworthy that regardless of the solute used, the LS-TFN membranes showed an exceptional membrane performance with the highest MeOH permeance reported so far, with a minor loss in the already high rejection of the two solutes used: smaller SY (450 Da) and larger RB (1017 Da). The higher roughness in LS-TFN and conventional TFN membranes compared to TFC membranes could facilitate the MeOH permeance due to an increase in the effective membrane surface area, without altering the solute rejection. Moreover, the large pores and cavities of the MOF MIL-101(Cr) NP used as fillers, their hydrophilic nature, and the LS-MIL-101(Cr) layout forming a monolayer with no MOF agglomerates, contribute to their remarkable MeOH permeance. Additionally, the absence of obstacles (other MOF NPs) that can hinder the MeOH permeance through the MOF pore system as they are organized in a thin monolayer, and the controlled localization of the MOF NPs over practically the total surface of the support, make the LS-TFN membranes more effective and suitable for OSN performance than conventional TFN membranes.

8

Summary and conclusions

8.1.-SUMMARY

8.2.-CONCLUSIONS

8.-Summary and conclusions

This PhD thesis entitled “Development of thin film composite membranes based on metal-organic frameworks and graphene for its application in nanofiltration”, was carried out at the Catalysis, Molecular Separations and Reactor Engineering Group (CREG), which belongs to the Chemical and Environmental Engineering Department (IQTMA) and the Nanoscience Institute of Aragón (INA) of the University of Zaragoza and the Aragon Materials Science Institute (ICMA, University of Zaragoza-Spanish National Research Council). Specifically, this thesis was developed in the part of the CREG currently focused on the synthesis, modification and characterization of nanostructured materials and hybrid membranes for their application in various fields such as: gas separation, membrane reactors, pervaporation, heterogeneous catalysis, encapsulation and controlled released of additives and nanofiltration.

It is worth mentioning that this PhD thesis has been possible thanks to the “Ayuda para contratos predoctorales para la formación de doctores 2014” founded by the Ministry of Science, Innovation and Universities as well as the following projects, to which their financing is appreciates:

- “Catalysis, Molecular Separations and Reactor Engineering (CREG)” (Government of Aragón (DGA) and European Social Fund (FSE))
- “Development and application of metal-organic porous materials (MOF)” (MAT2010-15870, Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (MINECO))
- “Innovation in MOF for energetic and environmentally efficiency applications: nanofiltration and catalysis in biorefineries” (MAT2013-405546-R, MINECO)
- “Advanced in hollow fiber membranes based on MOF and graphene focused on efficient processes” (MAT2016-77290-R, MINECO and the European Regional Development Fund (ERDF))

In order to enhance the quality of this thesis, a stay of three and a half months (September-December 2016) has been carried out at The University of Manchester in the School of Chemical Engineering & Analytical Science and under the supervision of Dr. Patricia Gorgojo. This stay was founded by the Ministry of Science, Innovation and Universities through the “Ayudas a la movilidad predoctoral para la realización de estancias breves en centros de I+D”.

The results presented in this thesis have led to the following publications corresponding to chapters 4, 6 and 7, respectively:

1.-L. Paseta, M. Navarro, J. Coronas, C. Téllez, “Greener Processes in the Preparation of Thin Film Nanocomposite Membranes with Diverse Metal-Organic Frameworks for Organic Solvent Nanofiltration”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.04.057>

2.-L. Paseta, D. Antorán, J. Coronas, C. Téllez, "Polyamide/Metal-Organic Framework Bilayered Thin Film Composite Membranes for the Removal of Pharmaceutical Compounds from Water", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2019**, 58, 4222-4230. DOI: [10.1021/acs.iecr.8b06017](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b06017) DOI: [10.1021/acs.iecr.8b06017](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b06017)

3.-M. Navarro, J. Benito, L. Paseta, I. Gascón, J. Coronas, C. Téllez, "Thin Film Nanocomposite Membrane with the Minimum Amount of MOF by the Langmuir-Schaefer Technique for Nanofiltration", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10, 1278-1287. DOI: [10.1021/acsami.7b17477](https://doi.org/10.1021/acsami.7b17477)

Also, the results of chapter 5 are in elaboration for publication:

1.-L. Paseta, J. M. Luque-Alled, P. Gorgojo, J. Coronas, C. Téllez, "GO-based Thin Film Nanocomposite Membranes for Organic Solvent Nanofiltration".

Finally, it should be noted that, although it is not explicitly included in this thesis book, the doctoral student has carried out research related to the composite and polyamide nanocomposite membranes that have led to the following two publications:

1.- J. Sánchez-Laínez, L. Paseta, M. Navarro, B. Zornoza, C. Téllez, J. Coronas, "Ultrapervious Thin Film ZIF-8/Polyamide Membrane for H₂/CO₂ Separation at High Temperature without Using Sweep Gas", *Adv. Mater. Interfaces*, **2018**, 5, 1800647. DOI: <https://doi.org/10.1002/admi.201800647>

2.-L. Sarango, L. Paseta, M. Navarro, B. Zornoza, J. Coronas, "Controlled Deposition of MOFs by Dip-Coating in Thin Film Nanocomposite Membranes for Organic Solvent Nanofiltration", *J. Ind. Eng. Chem.*, **2018**, 59, 8-16. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.09.053>

8.1.-Summary

Metal-organic frameworks (MOFs) with exceptional characteristics (surface area, adsorption capacity, molecular sieving, flexibility, organic-inorganic character and possibility of functionalization) and graphene derivatives with extraordinary electrical, mechanical and thermal properties, can be considered advanced and nanotechnological materials that are candidates to improve the features of materials in today's society.

In last years, membrane technologies have emerged as a separation process more efficient from the energy and environmental point of view than other separation processes. Within this technology, nanofiltration (with a rejection molecular size up to 2 nm) has gained a great relevance for its application in both aqueous and non-aqueous ("organic solvent nanofiltration", OSN) media, thanks to the advantages it offers over other more traditional separation processes like distillation or reverse osmosis.

The membranes most commonly used in nanofiltration are thin film composite (TFC), the most researched being those formed by a thin layer of polyamide (PA)

supported on a polyimide support. Although, thin film nanocomposite (TFN) membranes have appeared as an important competitor. These membranes offer performance improvements, increasing the permeance (without sacrificing rejection) thanks to the introduction of nanoparticles during the thin film layer synthesis.

In this context, the aim of this thesis is to progress in this kind of membranes with the use of MOFs and graphene derivatives in such a way they optimize the nanofiltration processes. Specifically, it aims to: a) develop processes for the preparation of TFC and TFN membranes more respectful with the environment; b) prepare novel TFN membranes with MOF; c) functionalize graphene oxide to make it more compatible with polyamide in TFN membranes; d) control the MOF positioning in a polyamide TFN membrane. The prepared membranes are characterized by different techniques such as X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR), atomic force microscopy (AFM), among others. Finally, the synthesized membranes will be applied to nanofiltration for the recovery of organic solvents and the removal of pharmaceuticals from water. Next, it is briefly described what has been done in this thesis.

The main drawback in the fabrication of TFC and TFN membranes is that the polymer necessary to prepare the support is usually soluble in highly toxic organic solvents such as N,N-dimethylformamide (DMF), N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) or N,N-dimethylacetamide (DMAc). Moreover, the post-treatment applied to TFC and TFN membranes to improve their performance is made with DMF.

Nowadays, the growth of environmental awareness and the laws for the protection of the environment increasingly restrictive are leading in the development and implementation of the so-called “green chemistry”, whose principles are focused on the reduction or elimination of hazardous substances in the chemical products and processed design. In order to develop greener membrane fabrication process, in this thesis DMF has been replaced by another less toxic solvent like DMSO in the preparation of the “casting” solution. Besides, to verify the interchangeability of both solvents in the membrane activation process, TFC membranes post-treated with both solvents has been characterized showing minimal differences. The same happens with the results obtained in the application of the membranes in OSN, where even higher permeances have been obtained with the TFC membrane post-treated with DMSO. This effect has been related with it higher roughness.

To extend the solvent interchangeability concept, TFN membranes with ZIF-8 as filler have been used in OSN. The same effect as in the TFC membranes has been observed. Consequently, DMSO has been used in the rest of the thesis.

As discussed above, TFN membranes offer improvements in relation to TFC membranes. In this thesis, three MOFs: ZIF-8, ZIF-93 and UiO-66, and a graphene derivative, rGO-ODA, have been used as filler. In the case of MOFs, the best results have obtained using as filler UiO-66 and ZIF-93, with a permeance of $11 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ for both MOF, a 57% higher than that obtained with TFC membrane, in the nanofiltration of SY in MeOH. This permeance improvement was linked to MOF porosity, thin layer thickness and hydrophilic/hydrophobic membrane character. For UiO-66, the rejection obtained is a bit lower due to its higher pore size and the worse compatibility between this and polyamide (PA). On the other hand, the use of rGO-ODA as filler gave improvements in the consecutive nanofiltration of three solutions of dyes in ethanol: Acridine Orange (AO), Sunset Yellow (SY) and Rose Bengal (RB), thanks to the simultaneous presence of polar and non-polar in rGO-ODA together with the creation of gaps between this and PA. The enhancement most important was obtained by using a 0.06% (w/v) of filler, going from 2.8, 3.4 and $3.7 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ for AO, SY and RB, respectively, with TFC membrane to 4.3, 4.6 and $6 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ with TFN membranes. The rejection for these two last dyes was maintained over 98%, whereas for AO, the rejection is around 76%. The smaller size of this dye and the possible creation of gaps during the PA synthesis due to the filler presence explain this lower rejection.

Among the factors that affect the permeance of TFC and TFN membranes is the selective layer thickness. The smaller the thickness, the greater the permeation. One of the difficulties in the TFN membrane synthesis is to keep aforesaid thickness controlled, which implies having to use nano-sized particles which have more tendency to agglomerate. The appearance of agglomerates during the synthesis of the selective layer may results in the formation of defects and therefore, a decrease in the membrane performance. As a solution of this problem in this thesis, membranes have been fabricated through two techniques that allow controlling the nanoparticles positioning: MOF interfacial synthesis and the application of the Langmuir-Schaefer technique.

MOF Interfacial synthesis is based on the same principle that interfacial polymerization: the reaction between two reactants (MOF precursors) in the interface of two immiscible solvents, in particular, between the metallic salt dissolved in water and the organic linker in octanol. Through this technique, it was possible to synthesize layers of two MOFs over a P84® support in a reaction time of 1 min: HKUST-1 and ZIF-93. Afterwards, a selective polyamide layer was synthesized over the MOF layer by interfacial polymerization (PA/HKUST-1 and PA/ZIF-93). These membranes were applied to the removal of emerging micropollutants present in water, a problem with negative effects not only on the environment, but also on animal and human health. Particularly, it was studied the removal of two pharmaceuticals: diclofenac and naproxen. For comparison, TFC and TFN (using HKUST-1 and ZIF-93 as filler) membranes were also used for this purpose. The highest permeances, with a rejection over 98% for both

pharmaceuticals, were recovered by the membranes synthesized by interfacial synthesis. The most important enhancement was achieved with PA/HKUST-1 BTFC (bilayered thin film composite) membrane, with a permeance of $33.1 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ in the nanofiltration of diclofenac and $24.4 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ in naproxen nanofiltration. These permeances corresponding to a permeance increase with respect to TFC membrane of 386% and 476% for diclofenac and naproxen, respectively. Membrane characterization indicated that these permeance improvements are linked to the final layer thickness, the MOF porosity, the membrane hydrophilicity and its roughness. Besides, the stability of PA/HKUST-1 BTFC and TFC membranes were tested by the application of both in three consecutive nanofiltration cycles of diclofenac in water. The higher hydrophilicity of the PA/HKUST-1 BTFC membrane provides it antifouling properties, which translates into a lower permeance decrease due to the fouling between cycle and cycle in comparison with TFC membrane.

In the case of Langmuir-Schaefer technique, reported for the first time in this work for the fabrication of composite membranes for nanofiltration, a monolayer or the nanoparticle of interest (in this case the MOF MIL-101(Cr)) is first generated on a liquid surface. Later, this is deposited by chemi or physisorption on the polymeric support. Once the correct deposition of the MIL-101(Cr) monolayer was corroborated by different characterization techniques, a selective polyamide layer was synthesized on this one. The obtained membrane was applied to the nanofiltration of two different solutions: SY and RB in methanol. With both dyes, an improvement in the permeance was achieved with these synthesized membranes in comparison with TFC membranes, from 7.5 to $10.1 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ for SY and from 6 to $9.5 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ for RB. This permeance enhancement is due to the large pore size of MIL-101 (Cr), its hydrophilicity and the formation of a MOF monolayer without the presence of agglomerates.

In conclusion, more environmentally-friendly membrane preparation processes have been developed and an important progress has been made with novel thin film nanocomposite membranes based on MOFs and graphene derivatives which have been more efficient in the nanofiltration of organic solvents and drug aqueous solutions.

8.2.-Conclusions

In this PhD thesis, significant advances have been made in the preparation of thin film nanocomposite membranes based on metal-organic frameworks (MOFs) and graphene derivatives to improve the separation by nanofiltration of several mixtures, including organic solvents with dyes and aqueous solutions with drugs.

In Figure 9.1, it is shown a summary graph with the results obtained by applying the membranes synthesized in this thesis in nanofiltration. These results are shown as the ratio between the permeation obtained with the synthesized membranes and that corresponding to the TFC membrane. As can be seen, in all

cases this ratio is greater than 1, that is, the synthesized membranes have improved the performance of the TFC membrane.

Next, the main conclusions of chapter 4, 5, 6 and 7 are shown in detail.

8.2.1.-Greener Processes in the Preparation of Thin Film Nanocomposite Membranes with Diverse Metal-Organic Frameworks for Organic Solvent Nanofiltration

- It was possible to change the DMF by another less toxic solvent such as DMSO, both in the casting solution and in the activation post-treatment in the fabrication of TFC membranes. The characterization of the TFC membranes post-treated with one and another solvent showed very few differences. In the results obtained when these membranes were applied in the nanofiltration of SY in methanol, greater permeance was obtained with the membrane post-treated with DMSO, which was related to its slightly higher roughness as shown by AFM characterization.
- The alternative solvent was also verified in TFN membranes using ZIF-8 as filler. These membranes were applied to the nanofiltration of SY in methanol, showing the same trend as in the case of TFC membranes: slightly higher permeances using DMSO as activating solvent. This allows concluding the interchangeability of both solvents in the preparation of TFC and TFN membranes.
- TFN membranes were successfully synthesized using ZIF-8, UiO-66 and ZIF-93 as fillers. The last one was used for the first time that it is used as filler in TFN membranes.
- The MOF presence in the polyamide layer as well as the maintenance of its structure were verified by different techniques like XPS, ATR-FTIR and SEM, among others.
- Hansen solubility parameters allowed to predict the polyamide/MOF interactions.
- The application of the synthesized membranes in the nanofiltration of SY in methanol showed an increase of the permeance in comparison with TFC membranes thanks to the combination of diverse factors such as the MOF porosity, the PA-MOF layer thickness and the hydrophilic/hydrophobic membrane character. The highest increase was achieved with the incorporation of UiO-66 and ZIF-93, being both 2.3 times higher than with the TFC membrane (Figure 8.1).
- The MOF pore size and the kinetic diameter of the solvents were key elements to elucidate the permeance of pure solvents through the TFN membrane studied here.

8.2.2.-GO-based Thin Film Nanocomposite Membranes for Organic Solvent Nanofiltration

- TFN membranes based on graphene derivatives were applied for the first time in organic solvent nanofiltration.
- The correct functionalization of GO with ODA and subsequent reduction for obtaining rGO-ODA was confirmed by ATR-FTIR, XRD and Raman. This functionalization led to nanocomposites based on graphene more hydrophobic than GO, and therefore, more easily dispersible in the organic phase of the interfacial polymerization reaction carried out for the production of polyamide TFN membranes.
- The characterization by TEM and Raman of a piece of rGO-ODA detached during TFN membrane preparation allowed to verify the existence of rGO-ODA in the polyamide layer and confirm its correct incorporation and the maintenance of its structure during the polyamide layer synthesis.
- The presence of polar and non-polar groups in rGO-ODA together with the existence of microdefects between the filler and the polyamide layer produced a permeance increase in the nanofiltration of AO, SY and RB dissolved in ethanol in comparison with TFC membrane. The best results were achieved using a 0.06% w/v of rGO-ODA, with a permeation 1.5 times higher in the case of the AO and 1.4 permeation for both SY and RB compared to the TFC membrane (Figure 8.1).

8.2.3.-Polyamide/MOF Bilayered Thin Film Composite Membranes for the Removal of Pharmaceutical Compounds from Water

- Layers of the MOF ZIF-93 and HKUST-1 were successfully synthesized by interfacial synthesis on a polymeric support, the layer of HKUST-1 being more homogeneous and continuous than that of ZIF-93.
- The formation of a selective thin layer of polyamide on the MOF layer by interfacial polymerization was corroborated by SEM. Thus, novel bilayered thin film composite membranes were prepared (PA/MOF BTFC).
- The characterization by ATR-FTIR of the PA/MOF BTFC membranes permitted to confirm the maintenance of the MOF structure during the interfacial polymerization process.
- The prepared membranes were applied to the removal of drugs in aqueous solutions with better results than those reported in literature.
- In comparison with TFC and TFN membranes, PA/MOF TFC membranes exhibited higher permeances in the nanofiltration of aqueous solutions of diclofenac and naproxen. The characterization techniques used (SEM, AFM and contact angle) showed that this enhancement was due to the MOF porosity, the membranes hydrophilicity, the lowest thickness of the polyamide layer and the higher roughness of the PA/MOF BTFC

membranes. The best results were obtained with the PA / HKUST-1 BTFC membrane with a permeation 4.9 times that obtained with the TFC membrane in the case of diclofenac and 3.6 in that of naproxen (Figure 8.1).

- Naproxen, with regard to diclofenac, showed a better affinity with membrane surface according to Hansen solubility parameters, which explained the achievement of lower permeances.
- This work has achieved the highest permeance enhancements with respect to the pure polymer as compared to the results obtained in the literature with analogous membranes.
- The greater hydrophilicity of the PA/HKUST-1 membrane provided anti-fouling properties to the membrane, which translated into a lesser decrease in permeance from cycle to cycle due to fouling as compared to TFC membranes.

8.2.4.-Thin Film Nanocomposite Membrane with the Minimum Amount of MOF by the Langmuir-Schaefer Technique for Nanofiltration

- It was possible to transfer a monolayer of MIL-101(Cr) on P84® support through the Langmuir-Schaefer technique. The verification of the correct deposition and homogeneity of the monolayer was carried out by different characterization techniques like XPS, STEM and FID, among others.
- On this monolayer, a polyamide layer was successfully synthesized by interfacial polymerization as shown in the SEM images.
- The prepared membrane was used in the nanofiltration of SY and RB in methanol, obtaining a great permeance enhancement as compared to TFC membranes (1.4 times higher for the SY and 1.6 times for the RB (Figure 8.1)) whereas the rejection was kept over 90%. This was due to the MOF porosity, its hydrophilic nature and the absence of agglomerates.
- This methodology allowed the formation of a continuous, homogeneous and defect-free MOF films using the lowest amount of MOF reported to date: $3.8 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$.

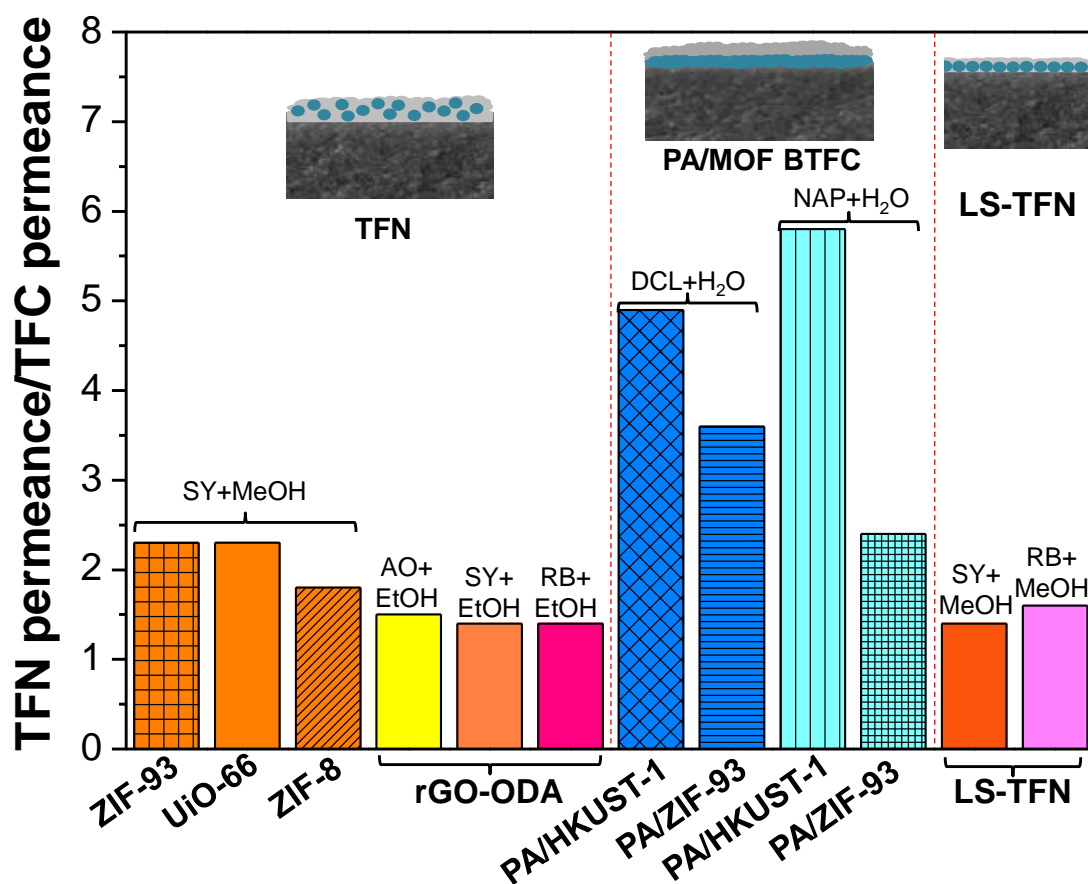


Figure 8.1: Summary graph of the results obtained by applying the synthesized membranes in nanofiltration, where TFN refers to the TFN membranes themselves, to the PA/MOF and to those synthesized by the Langmuir-Schaefer technique. Different solutes (SY: Sunset Yellow, AO: Acridine Orange, RB: Rose Bengal, DCL: diclofenac and NAP: naproxen) and solvents (MeOH: methanol, EtOH: ethanol and water) have been used in the nanofiltration.



9.-Conclusiones

En esta tesis, se han conseguido avances significativos en la preparación de membranas nanocompuestas de película delgada basadas en materiales metal-orgánico porosos (MOF) y derivados del grafeno para la mejora de la separación mediante nanofiltración de diversas mezclas, entre las que se incluyen disolventes orgánicos con colorantes y disoluciones acuosas con fármacos.

En la Figura 9.1, se muestra una gráfica a modo de resumen con los resultados obtenidos al aplicar las membranas sintetizadas en esta tesis en nanofiltración. Estos resultados se muestran como el ratio entre la permeación obtenida con las membranas sintetizadas y la correspondiente a la membrana TFC. Como se puede observar, en todos los casos este ratio es mayor que 1, es decir, las membranas sintetizadas han conseguido mejorar el rendimiento de la membrana TFC.

A continuación, se muestran en detalle las principales conclusiones extraídas de los capítulos de resultados 4, 5, 6 y 7.

9.1.-Procesos más ecológicos en la preparación de membranas nanocompuestas de película delgada con diferentes MOF para la nanofiltración de disolventes orgánicos

- Es posible intercambiar la DMF por un disolvente menos tóxico como el DMSO, tanto en la disolución de “casting” como en los postratamientos de activación en la fabricación de membranas TFC. La caracterización de las membranas TFC tratadas con uno y otro disolvente mostraron muy pocas diferencias. En los resultados obtenidos al aplicar estas membranas en la nanofiltración de SY en MeOH se obtuvo incluso un flujo mayor con la postratada con DMSO, lo que puede estar relacionado con su rugosidad ligeramente mayor como demuestra la caracterización mediante AFM.
- La sustitución de disolventes se verificó también en membranas TFN utilizando como relleno ZIF-8. Estas membranas se aplicaron a la nanofiltración de SY en MeOH, observándose la misma tendencia que en el caso de las membranas TFC: flujos algo mayores utilizando como disolvente de activación DMSO. Esto permite concluir la intercambiabilidad de ambos disolventes en la preparación de membranas TFC y TFN.
- Se han sintetizado con éxito membranas TFN utilizando como rellenos ZIF-8, UiO-66 y ZIF-93. Este último es la primera vez que se utiliza como relleno en membranas TFN.
- La presencia de los MOF en la capa de poliamida así como la conservación de su cristalinidad se verificó mediante diferentes técnicas como XPS, FTIR-ATR y SEM entre otras.
- Los parámetros de solubilidad de Hansen permiten predecir las interacciones MOF/polímero.

- La aplicación de las membranas TFN en la nanofiltración de SY en MeOH mostró un aumento de flujo en comparación con el obtenido con la membrana TFC gracias a la combinación de diversos factores como la porosidad de los MOF, el espesor de la película PA-MOF y el carácter hidrófilo/hidrófobo de estas. El mayor aumento se obtuvo con la incorporación de UiO-66 y ZIF-93, siendo para ambos 2.3 veces mayor que con la membrana TFC (Figura 9.1).
- Las dimensiones del poro del MOF y el tamaño del disolvente fueron clave para elucidar la permeación de diferentes solventes puros a través de una membrana TFN.

9.2.-Membranas nanocompuestas de película delgada basadas en derivados del grafeno para la nanofiltración de disolventes orgánicos

- Por primera vez se han aplicado a la nanofiltración de disolventes orgánicos membranas TFN basadas en derivados del óxido de grafeno.
- La correcta funcionalización del GO con ODA y posterior reducción para la obtención de rGO-ODA se ha confirmado mediante FTIR-ATR, XRD y Raman. Esta funcionalización ha conducido a nanocompuestos basados en grafeno, más hidrófobos que el GO, y por lo tanto, más fácilmente dispersables en la fase orgánica de la reacción de polimerización interfacial (IP) llevada a cabo para producir membranas de poliamida TFN.
- La caracterización mediante TEM y Raman de un trozo de película de PA+rGO-ODA desprendido durante la fabricación de una membrana TFN permitió comprobar la presencia del rGO-ODA en la capa de poliamida y confirmar así tanto su correcta incorporación como la conservación de su estructura durante la síntesis de la capa selectiva de poliamida.
- La presencia de grupos polares y apolares en el rGO-ODA junto con la presencia de microdefectos entre el relleno y la poliamida produjeron un aumento de flujo en la nanofiltración de AO, SY y RB disueltos en EtOH en comparación con las membranas TFC. Los mejores resultados se obtuvieron utilizando un 0.06% masa/volumen de rGO-ODA, con una permeación 1.5 veces mayor en el caso del AO y de 1.4 tanto para SY como para RB en comparación con la membrana TFC (Figura 9.1).

9.3.-Membranas compuestas de película delgada bicapa PA/MOF para la eliminación de fármacos en agua

- Se ha conseguido sintetizar correctamente por síntesis (cristalización) interfacial una capa de los MOF ZIF-93 y HKUST-1 sobre un soporte

polimérico, siendo más homogénea y continua en el caso del HKUST-1 que del ZIF-93.

- Mediante SEM, se ha confirmado la formación de la capa selectiva de PA mediante polimerización interfacial sobre la capa de MOF. Por tanto, se ha conseguido preparar novedosas membranas de película delgada bicapa (PA/MOF).
- La caracterización de las membranas PA/MOF BTFC mediante FTIR-ATR ha permitido comprobar la conservación de la estructura del MOF durante el proceso de polimerización interfacial.
- Las membranas preparadas se aplicaron a la eliminación de fármacos en disoluciones acuosas con resultados mejores que los publicados en la literatura.
- En comparación con las membranas TFC y TFN, las membranas PA/MOF BTFC ofrecieron flujos más elevados en la nanofiltración de disoluciones acuosas de diclofenaco y naproxeno. Las técnicas de caracterización empleadas (SEM, AFM y ángulo de contacto) mostraron que esta mejora es debida a la porosidad del MOF, la hidrofilicidad de las membranas, el menor espesor de la capa de poliamida y a la mayor rugosidad de las membranas. Los mejores resultados se obtuvieron con la membrana PA/HKUST-1 BTFC con una permeación 4.9 veces la obtenida con la membrana TFC en el caso del diclofenaco y de 3.6 en el del naproxeno (Figura 9.1).
- El naproxeno, respecto al diclofenaco, mostró una mejor afinidad con la superficie de la membrana según los parámetros de solubilidad de Hansen, lo que explica la obtención de permeaciones más bajas.
- La comparación de los resultados obtenidos con los publicados en la literatura con membranas similares muestra que en este trabajo se han alcanzado las mejoras más altas de permeación respecto al polímero puro.
- Se ha comprobado la estabilidad de las membranas PA/HKUST-1 BTFC y TFC mediante su aplicación a tres ciclos consecutivos de nanofiltración de diclofenaco en agua. La mayor hidrofilicidad de la membrana PA/HKUST-1 BTFC proporciona propiedades anti-ensuciamiento a la membrana, lo que se traduce en una menor disminución de flujo de ciclo a ciclo debido al ensuciamiento.

9.4.-Membranas nanocompuestas de película delgada para nanofiltración, fabricadas mediante la técnica de Langmuir-Schaefer con la mínima cantidad de MOF

- Se ha conseguido transferir una monocapa del MOF MIL-101(Cr) sobre soportes de P84® mediante la técnica Langmuir-Schaefer. La verificación de la correcta deposición y homogeneidad de la monocapa se ha realizado a través de técnicas de caracterización como XPS, STEM, FIB, entre otras.

- Sobre dicha monocapa, se ha sintetizado con éxito una capa de poliamida por polimerización interfacial como muestran las imágenes de SEM.
- La membrana obtenida se ha aplicado a la nanofiltración de SY y RB en metanol, obteniéndose una importante mejora en el flujo en comparación con las membranas TFC (1.4 veces mayor para el SY y 1.6 veces para el RB (Figura 9.1)) gracias a la porosidad del MOF, su naturaleza hidrofílica y la ausencia de aglomerados, manteniendo el rechazo por encima del 90%.
- Esta metodología, permite la formación de películas de MOF continuas, homogéneas y sin defectos, utilizando la cantidad de MOF más baja reportada hasta la fecha: $3.8 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$.

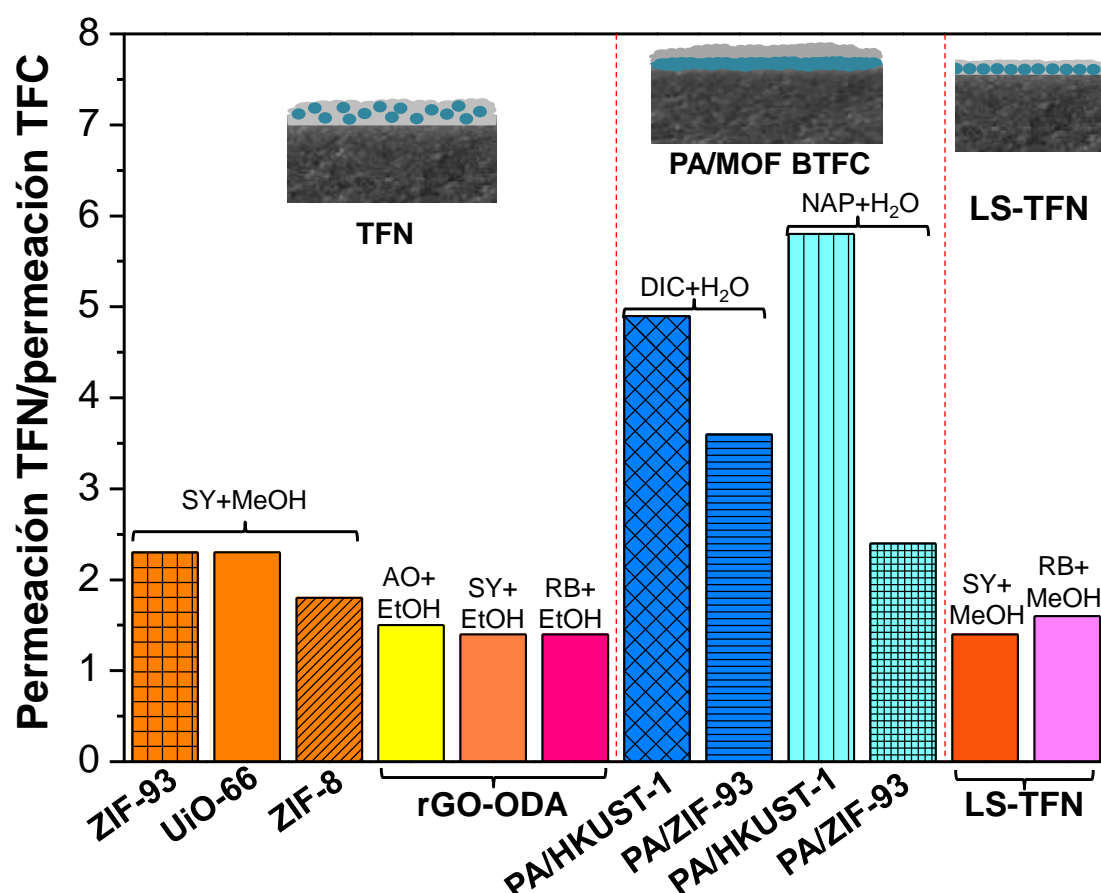


Figura 9.1: Gráfica resumen de los resultados obtenidos al aplicar las membranas sintetizadas en nanofiltración, donde TFN hace referencia a las membranas TFN propiamente dichas, a las PA/MOF y a las sintetizadas mediante la técnica de Langmuir-Schaefer. Diferentes solutos (SY: Sunset Yellow, AO: Acridine Orange, RB: Rose Bengal, DCL: diclofenaco y NAP: naproxeno) y disolventes (MeOH: metanol, EtOH: etanol y agua) se han utilizado en la nanofiltración.



10.-Bibliografia

1. Bernardo, P.; Drioli, E.; Golemme, G., Membrane Gas Separation: A Review/State of the Art. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48* (10), 4638-4663.
2. Loeb, S.; Sourirajan, S., Sea Water Demineralization by Means of an Osmotic Membrane. In *Saline Water Conversion—II*, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY: 1963; Vol. 38, pp 117-132.
3. Petersen, R. J., Composite reverse osmosis and nanofiltration membranes. *J. Membr. Sci.* **1993**, *83* (1), 81-150.
4. Baker, R. W., Overview of Membrane Science and Technology. In *Membrane Technology and Applications*, 2004; pp 1-14.
5. Scott, K.; Hughes, R., Introduction to industrial membrane processes. In *Industrial Membrane Separation Technology*, Scott, K.; Hughes, R., Eds. Springer Netherlands: Dordrecht, 1996; pp 1-7.
6. Van der Bruggen, B.; Vandecasteele, C., Removal of pollutants from surface water and groundwater by nanofiltration: overview of possible applications in the drinking water industry. *Environ. Pollut.* **2003**, *122* (3), 435-445.
7. Vandezande, P.; Gevers, L. E. M.; Vankelecom, I. F. J., Solvent resistant nanofiltration: separating on a molecular level. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37* (2), 365-405.
8. Lau, W. J.; Gray, S.; Matsuura, T.; Emadzadeh, D.; Paul Chen, J.; Ismail, A. F., A review on polyamide thin film nanocomposite (TFN) membranes: History, applications, challenges and approaches. *Water Res.* **2015**, *80* (Supplement C), 306-324.
9. Sorribas, S.; Gorgojo, P.; Téllez, C.; Coronas, J.; Livingston, A. G., High Flux Thin Film Nanocomposite Membranes Based on Metal–Organic Frameworks for Organic Solvent Nanofiltration. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (40), 15201-15208.
10. Lee, H. S.; Im, S. J.; Kim, J. H.; Kim, H. J.; Kim, J. P.; Min, B. R., Polyamide thin-film nanofiltration membranes containing TiO₂ nanoparticles. *Desalination* **2008**, *219* (1), 48-56.
11. Ferey, G., Hybrid porous solids: past, present, future. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37* (1), 191-214.
12. Zhu, J.; Qin, L.; Uliana, A.; Hou, J.; Wang, J.; Zhang, Y.; Li, X.; Yuan, S.; Li, J.; Tian, M.; Lin, J.; Van der Bruggen, B., Elevated Performance of Thin Film Nanocomposite Membranes Enabled by Modified Hydrophilic MOFs for Nanofiltration. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (2), 1975-1986.
13. Bano, S.; Mahmood, A.; Kim, S.-J.; Lee, K.-H., Graphene oxide modified polyamide nanofiltration membrane with improved flux and antifouling properties. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (5), 2065-2071.
14. Dreyer, D. R.; Park, S.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S., The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (1), 228-240.
15. Soroko, I.; Bhole, Y.; Livingston, A. G., Environmentally friendly route for the preparation of solvent resistant polyimide nanofiltration membranes. *Green Chem.* **2011**, *13* (1), 162-168.
16. Prat, D.; Pardigon, O.; Flemming, H.-W.; Letestu, S.; Ducandas, V.; Isnard, P.; Guntrum, E.; Senac, T.; Ruisseau, S.; Cruciani, P.; Hosek, P., Sanofi's Solvent Selection Guide: A Step Toward More Sustainable Processes. *Org. Process Res. Dev.* **2013**, *17* (12), 1517-1525.

17. Perego, C.; Millini, R., Porous materials in catalysis: challenges for mesoporous materials. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (9), 3956-3976.
18. Vallet-Regí, M.; Balas, F.; Arcos, D., Mesoporous Materials for Drug Delivery. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46* (40), 7548-7558.
19. Thomas, K. M., Hydrogen adsorption and storage on porous materials. *Catal. Today* **2007**, *120* (3), 389-398.
20. Bae, Y.-S.; Snurr, R. Q., Development and Evaluation of Porous Materials for Carbon Dioxide Separation and Capture. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50* (49), 11586-11596.
21. Ishizaki, K.; Komarneni, S.; Nanko, M., Applications of porous materials. In *Porous Materials: Process technology and applications*, Springer US: Boston, MA, 1998; pp 181-201.
22. Batten, S. R.; Champness, N. R.; Chen, X.-M.; Garcia-Martinez, J.; Kitagawa, S.; Öhrström, L.; O'Keeffe, M.; Suh, M. P.; Reedijk, J., Coordination polymers, metal-organic frameworks and the need for terminology guidelines. *CrystEngComm* **2012**, *14* (9), 3001-3004.
23. Yaghi, O. M.; Li, G.; Li, H., Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework. *Nature* **1995**, *378*, 703.
24. Li, H.; Eddaoudi, M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature* **1999**, *402* (6759), 276-279.
25. Chui, S. S.-Y.; Lo, S. M.-F.; Charmant, J. P. H.; Orpen, A. G.; Williams, I. D., A Chemically Functionalizable Nanoporous Material $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$. *Science* **1999**, *283* (5405), 1148-1150.
26. Barthelet, K.; Marrot, J.; Riou, D.; Férey, G., A Breathing Hybrid Organic-Inorganic Solid with Very Large Pores and High Magnetic Characteristics. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41* (2), 281-284.
27. Millange, F.; Serre, C.; Férey, G., Synthesis, structure determination and properties of MIL-53as and MIL-53ht: the first Criegee hybrid inorganic-organic microporous solids: $\text{Criegee}(\text{OH}) \cdot \{\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\} \cdot \{\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}\}_x$. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2002**, (8), 822-823.
28. Serre, C.; Millange, F.; Surblé, S.; Férey, G., A Route to the Synthesis of Trivalent Transition-Metal Porous Carboxylates with Trimeric Secondary Building Units. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43* (46), 6285-6289.
29. Férey, G.; Serre, C.; Mellot-Draznieks, C.; Millange, F.; Surblé, S.; Dutour, J.; Margiolaki, I., A Hybrid Solid with Giant Pores Prepared by a Combination of Targeted Chemistry, Simulation, and Powder Diffraction. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43* (46), 6296-6301.
30. Férey, G., A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area *Science* **2005**, *310* (5751), 1119-1119.
31. Férey, G.; Serre, C., Large breathing effects in three-dimensional porous hybrid matter: facts, analyses, rules and consequences. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (5), 1380-1399.
32. Serre, C.; Mellot-Draznieks, C.; Surblé, S.; Audebrand, N.; Filinchuk, Y.; Férey, G., Role of Solvent-Host Interactions That Lead to Very Large Swelling of Hybrid Frameworks. *Science* **2007**, *315* (5820), 1828-1831.
33. Serre, C.; Bourrelly, S.; Vimont, A.; Ramsahye, N. A.; Maurin, G.; Llewellyn, P. L.; Daturi, M.; Filinchuk, Y.; Leynaud, O.; Barnes, P.; Férey, G., An Explanation for the Very Large Breathing Effect of a Metal-Organic Framework during CO₂ Adsorption. *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2007**, *19* (17), 2246-2251.

34. Yot, P. G.; Ma, Q.; Haines, J.; Yang, Q.; Ghoufi, A.; Devic, T.; Serre, C.; Dmitriev, V.; Férey, G.; Zhong, C.; Maurin, G., Large breathing of the MOF MIL-47(VIV) under mechanical pressure: a joint experimental–modelling exploration. *Chem. Sci.* **2012**, 3 (4), 1100-1104.
35. Beurroies, I.; Boulhout, M.; Llewellyn, P. L.; Kuchta, B.; Férey, G.; Serre, C.; Denoyel, R., Using Pressure to Provoke the Structural Transition of Metal–Organic Frameworks. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49 (41), 7526-7529.
36. Liu, Y.; Her, J.-H.; Dailly, A.; Ramirez-Cuesta, A. J.; Neumann, D. A.; Brown, C. M., Reversible Structural Transition in MIL-53 with Large Temperature Hysteresis. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130 (35), 11813-11818.
37. Chen, L.; Mowat, J. P. S.; Fairen-Jimenez, D.; Morrison, C. A.; Thompson, S. P.; Wright, P. A.; Düren, T., Elucidating the Breathing of the Metal–Organic Framework MIL-53(Sc) with ab Initio Molecular Dynamics Simulations and in Situ X-ray Powder Diffraction Experiments. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135 (42), 15763-15773.
38. Park, K. S.; Ni, Z.; Côté, A. P.; Choi, J. Y.; Huang, R.; Uribe-Romo, F. J.; Chae, H. K.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M., Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2006**, 103 (27), 10186.
39. Hönicke, I. M.; Senkovska, I.; Bon, V.; Baburin, I. A.; Bönisch, N.; Raschke, S.; Evans, J. D.; Kaskel, S., Balancing Mechanical Stability and Ultrahigh Porosity in Crystalline Framework Materials. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, 57 (42), 13780-13783.
40. Suh, M. P.; Park, H. J.; Prasad, T. K.; Lim, D.-W., Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks. *Chem. Rev.* **2012**, 112 (2), 782-835.
41. Li, B.; Wen, H.-M.; Zhou, W.; Xu, Jeff Q.; Chen, B., Porous Metal-Organic Frameworks: Promising Materials for Methane Storage. *Chem* **2016**, 1 (4), 557-580.
42. Yaghi, O. M.; O’Keeffe, M.; Ockwig, N. W.; Chae, H. K.; Eddaoudi, M.; Kim, J., Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature* **2003**, 423, 705.
43. Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M., Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isorecticular MOFs and Their Application in Methane Storage. *Science* **2002**, 295 (5554), 469-472.
44. Banerjee, R.; Furukawa, H.; Britt, D.; Knobler, C.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M., Control of Pore Size and Functionality in Isorecticular Zeolitic Imidazolate Frameworks and their Carbon Dioxide Selective Capture Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131 (11), 3875-3877.
45. Horcajada, P.; Salles, F.; Wuttke, S.; Devic, T.; Heurtaux, D.; Maurin, G.; Vimont, A.; Daturi, M.; David, O.; Magnier, E.; Stock, N.; Filinchuk, Y.; Popov, D.; Riekkel, C.; Férey, G.; Serre, C., How Linker’s Modification Controls Swelling Properties of Highly Flexible Iron(III) Dicarboxylates MIL-88. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133 (44), 17839-17847.
46. Zornoza, B.; Tellez, C.; Coronas, J.; Gascon, J.; Kapteijn, F., Metal organic framework based mixed matrix membranes: An increasingly important field of research with a large application potential. *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, 166, 67-78.
47. Lee, J.; Farha, O. K.; Roberts, J.; Scheidt, K. A.; Nguyen, S. T.; Hupp, J. T., Metal-organic framework materials as catalysts. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38 (5), 1450-1459.
48. Doonan, C. J.; Sumbly, C. J., Metal–organic framework catalysis. *CrystEngComm* **2017**, 19 (29), 4044-4048.
49. Fletcher, A. J.; Thomas, K. M.; Rosseinsky, M. J., Flexibility in metal-organic framework materials: Impact on sorption properties. *J. Solid State Chem.* **2005**, 178 (8), 2491-2510.
50. Li, J.-R.; Kuppler, R. J.; Zhou, H.-C., Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38 (5), 1477-1504.

51. Paseta, L.; Simón-Gaudó, E.; Gracia-Gorría, F.; Coronas, J., Encapsulation of essential oils in porous silica and MOFs for trichloroisocyanuric acid tablets used for water treatment in swimming pools. *Chem. Eng. J. (Lausanne)* **2016**, *292*, 28-34.
52. Juan-Alcaniz, J.; Gascon, J.; Kapteijn, F., Metal-organic frameworks as scaffolds for the encapsulation of active species: state of the art and future perspectives. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (20), 10102.
53. Horcajada, P.; Serre, C.; Maurin, G.; Ramsahye, N. A.; Balas, F.; Vallet-Regí, M.; Sebban, M.; Taulelle, F.; Férey, G., Flexible Porous Metal-Organic Frameworks for a Controlled Drug Delivery. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (21), 6774-6780.
54. Wu, M.-X.; Yang, Y.-W., Metal-Organic Framework (MOF)-Based Drug/Cargo Delivery and Cancer Therapy. *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2017**, *29* (23), 1606134.
55. Li, H.; Wang, K.; Sun, Y.; Lollar, C. T.; Li, J.; Zhou, H.-C., Recent advances in gas storage and separation using metal-organic frameworks. *Mater. Today* **2018**, *21* (2), 108-121.
56. Sánchez-Laínez, J.; Paseta, L.; Navarro, M.; Zornoza, B.; Téllez, C.; Coronas, J., Ultrapervious Thin Film ZIF-8/Polyamide Membrane for H₂/CO₂ Separation at High Temperature without Using Sweep Gas. *Adv. Mater. Interfaces* **2018**, *5* (19), 1800647.
57. Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. *Science* **2013**, *341* (6149), 1230444.
58. Greathouse, J. A.; Allendorf, M. D., The Interaction of Water with MOF-5 Simulated by Molecular Dynamics. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (33), 10678-10679.
59. Férey, G., Chapter 10 - Hybrid Porous Solids. In *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Čejka, J.; van Bekkum, H.; Corma, A.; Schüth, F., Eds. Elsevier: 2007; Vol. 168, pp 327-374.
60. Mondloch, J. E.; Karagiari, O.; Farha, O. K.; Hupp, J. T., Activation of metal-organic framework materials. *CrystEngComm* **2013**, *15* (45), 9258-9264.
61. Huang, X.-C.; Lin, Y.-Y.; Zhang, J.-P.; Chen, X.-M., Ligand-Directed Strategy for Zeolite-Type Metal-Organic Frameworks: Zinc(II) Imidazoles with Unusual Zeolitic Topologies. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45* (10), 1557-1559.
62. O'Keeffe, M.; Peskov, M. A.; Ramsden, S. J.; Yaghi, O. M., The Reticular Chemistry Structure Resource (RCSR) Database of, and Symbols for, Crystal Nets. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41* (12), 1782-1789.
63. Morris, W.; Leung, B.; Furukawa, H.; Yaghi, O. K.; He, N.; Hayashi, H.; Houndonougbo, Y.; Asta, M.; Laird, B. B.; Yaghi, O. M., A Combined Experimental-Computational Investigation of Carbon Dioxide Capture in a Series of Isorecticular Zeolitic Imidazolate Frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (32), 11006-11008.
64. Pan, Y.; Liu, Y.; Zeng, G.; Zhao, L.; Lai, Z., Rapid synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals in an aqueous system. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2011**, *47* (7), 2071-2073.
65. Shieh, F.-K.; Wang, S.-C.; Leo, S.-Y.; Wu, K. C.-W., Water-Based Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework-90 (ZIF-90) with a Controllable Particle Size. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19* (34), 11139-11142.
66. Liédana, N.; Galve, A.; Rubio, C.; Téllez, C.; Coronas, J., CAF@ZIF-8: One-Step Encapsulation of Caffeine in MOF. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4* (9), 5016-5021.
67. Murillo, B.; Zornoza, B.; de la Iglesia, O.; Téllez, C.; Coronas, J., Chemocatalysis of sugars to produce lactic acid derivatives on zeolitic imidazolate frameworks. *J. Catal.* **2016**, *334*, 60-67.

68. Tran, U. P. N.; Le, K. K. A.; Phan, N. T. S., Expanding Applications of Metal–Organic Frameworks: Zeolite Imidazolate Framework ZIF-8 as an Efficient Heterogeneous Catalyst for the Knoevenagel Reaction. *ACS Catalysis* **2011**, *1* (2), 120-127.
69. Chen, E.-X.; Yang, H.; Zhang, J., Zeolitic Imidazolate Framework as Formaldehyde Gas Sensor. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (11), 5411-5413.
70. Chen, B.; Yang, Z.; Zhu, Y.; Xia, Y., Zeolitic imidazolate framework materials: recent progress in synthesis and applications. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (40), 16811-16831.
71. Munn, A. S.; Dunne, P. W.; Tang, S. V. Y.; Lester, E. H., Large-scale continuous hydrothermal production and activation of ZIF-8. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2015**, *51* (64), 12811-12814.
72. Gupta, K. M.; Qiao, Z.; Zhang, K.; Jiang, J., Seawater Pervaporation through Zeolitic Imidazolate Framework Membranes: Atomistic Simulation Study. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (21), 13392-13399.
73. Cacho-Bailo, F.; Caro, G.; Etxeberria-Benavides, M.; Karvan, O.; Téllez, C.; Coronas, J., High selectivity ZIF-93 hollow fiber membranes for gas separation. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2015**, *51* (56), 11283-11285.
74. Morris, W.; He, N.; Ray, K. G.; Klonowski, P.; Furukawa, H.; Daniels, I. N.; Houndonougbo, Y. A.; Asta, M.; Yaghi, O. M.; Laird, B. B., A Combined Experimental-Computational Study on the Effect of Topology on Carbon Dioxide Adsorption in Zeolitic Imidazolate Frameworks. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (45), 24084-24090.
75. Barthelet, K.; Marrot, J.; Färey, G.; Riou, D., $V^{III}(OH)\{O_2C-C_6H_4-CO_2\} \cdot (HO_2C-C_6H_4-CO_2H)_x(DMF)_y(H_2O)_z$ (or MIL-68), a new vanadocarboxylate with a large pore hybrid topology : reticular synthesis with infinite inorganic building blocks? *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2004**, (5), 520-521.
76. Surlé, S.; Serre, C.; Mellot-Draznieks, C.; Millange, F.; Férey, G., A new isorecticular class of metal-organic-frameworks with the MIL-88 topology. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2006**, (3), 284-286.
77. Loiseau, T.; Serre, C.; Huguenard, C.; Fink, G.; Taulelle, F.; Henry, M.; Bataille, T.; Férey, G., A rationale for the large breathing of the porous aluminum terephthalate (MIL-53) upon hydration. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10* (6), 1373.
78. Rallapalli, P. B. S.; Raj, M. C.; Senthilkumar, S.; Somani, R. S.; Bajaj, H. C., HF-free synthesis of MIL-101(Cr) and its hydrogen adsorption studies. *Environ. Prog. Sustain. Energy* **2016**, *35* (2), 461-468.
79. Llewellyn, P. L.; Bourrelly, S.; Serre, C.; Vimont, A.; Daturi, M.; Hamon, L.; De Weireld, G.; Chang, J.-S.; Hong, D.-Y.; Kyu Hwang, Y.; Hwa Jhung, S.; Férey, G., High Uptakes of CO₂ and CH₄ in Mesoporous Metal–Organic Frameworks MIL-100 and MIL-101. *Langmuir* **2008**, *24* (14), 7245-7250.
80. Zhang, Z.; Huang, S.; Xian, S.; Xi, H.; Li, Z., Adsorption Equilibrium and Kinetics of CO₂ on Chromium Terephthalate MIL-101. *Energy Fuels* **2011**, *25* (2), 835-842.
81. Seo, Y.-K.; Yoon, J. W.; Lee, J. S.; Hwang, Y. K.; Jun, C.-H.; Chang, J.-S.; Wuttke, S.; Bazin, P.; Vimont, A.; Daturi, M.; Bourrelly, S.; Llewellyn, P. L.; Horcajada, P.; Serre, C.; Férey, G., Energy-Efficient Dehumidification over Hierarchically Porous Metal–Organic Frameworks as Advanced Water Adsorbents. *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2012**, *24* (6), 806-810.
82. Yang, K.; Sun, Q.; Xue, F.; Lin, D., Adsorption of volatile organic compounds by metal–organic frameworks MIL-101: Influence of molecular size and shape. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *195*, 124-131.

83. Horcajada, P.; Serre, C.; Vallet-Regí, M.; Sebban, M.; Taulelle, F.; Férey, G., Metal-Organic Frameworks as Efficient Materials for Drug Delivery. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45* (36), 5974-5978.
84. Henschel, A.; Gedrich, K.; Kraehnert, R.; Kaskel, S., Catalytic properties of MIL-101. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2008**, (35), 4192-4194.
85. Cavka, J. H.; Jakobsen, S.; Olsbye, U.; Guillou, N.; Lamberti, C.; Bordiga, S.; Lillerud, K. P., A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (42), 13850-13851.
86. Valenzano, L.; Civalieri, B.; Chavan, S.; Bordiga, S.; Nilsen, M. H.; Jakobsen, S.; Lillerud, K. P.; Lamberti, C., Disclosing the Complex Structure of UiO-66 Metal Organic Framework: A Synergic Combination of Experiment and Theory. *Chem. Mater.* **2011**, *23* (7), 1700-1718.
87. Wiersum, A. D.; Soubeyrand-Lenoir, E.; Yang, Q.; Moulin, B.; Guillerm, V.; Yahia, M. B.; Bourrelly, S.; Vimont, A.; Miller, S.; Vagner, C.; Daturi, M.; Clet, G.; Serre, C.; Maurin, G.; Llewellyn, P. L., An Evaluation of UiO-66 for Gas-Based Applications. *Chem. Asian J.* **2011**, *6* (12), 3270-3280.
88. Abid, H. R.; Tian, H.; Ang, H.-M.; Tade, M. O.; Buckley, C. E.; Wang, S., Nanosize Zr-metal organic framework (UiO-66) for hydrogen and carbon dioxide storage. *Chem. Eng. J. (Lausanne)* **2012**, *187*, 415-420.
89. Wang, C.; Liu, X.; Chen, J. P.; Li, K., Superior removal of arsenic from water with zirconium metal-organic framework UiO-66. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 16613.
90. Tranchemontagne, D. J.; Hunt, J. R.; Yaghi, O. M., Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0. *Tetrahedron* **2008**, *64* (36), 8553-8557.
91. Prestipino, C.; Regli, L.; Vitillo, J. G.; Bonino, F.; Damin, A.; Lamberti, C.; Zecchina, A.; Solari, P. L.; Kongshaug, K. O.; Bordiga, S., Local Structure of Framework Cu(II) in HKUST-1 Metallorganic Framework: Spectroscopic Characterization upon Activation and Interaction with Adsorbates. *Chem. Mater.* **2006**, *18* (5), 1337-1346.
92. Yopez, R.; García, S.; Schachat, P.; Sánchez-Sánchez, M.; González-Estefan, J. H.; González-Zamora, E.; Ibarra, I. A.; Aguilar-Pliego, J., Catalytic activity of HKUST-1 in the oxidation of trans-ferulic acid to vanillin. *New J. Chem.* **2015**, *39* (7), 5112-5115.
93. Schlötte, K.; Kratzke, T.; Kaskel, S., Improved synthesis, thermal stability and catalytic properties of the metal-organic framework compound Cu₃(BTC)₂. *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73* (1), 81-88.
94. Ye, J.-y.; Liu, C.-j., Cu₃(BTC)₂: CO oxidation over MOF based catalysts. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2011**, *47* (7), 2167-2169.
95. Alaerts, L.; Séguin, E.; Poelman, H.; Thibault-Starzyk, F.; Jacobs, P. A.; De Vos, D. E., Probing the Lewis Acidity and Catalytic Activity of the Metal-Organic Framework [Cu₃(btc)₂] (BTC=Benzenetri-carboxylate). *Chem. Eur. J.* **2006**, *12* (28), 7353-7363.
96. Bordiga, S.; Regli, L.; Bonino, F.; Groppo, E.; Lamberti, C.; Xiao, B.; Wheatley, P. S.; Morris, R. E.; Zecchina, A., Adsorption properties of HKUST-1 toward hydrogen and other small molecules monitored by IR. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9* (21), 2676-2685.
97. Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A., Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **2004**, *306* (5696), 666-669.
98. Geim, A. K.; Novoselov, K. S., The rise of graphene. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 183.

99. Soldano, C.; Mahmood, A.; Dujardin, E., Production, properties and potential of graphene. *Carbon* **2010**, *48* (8), 2127-2150.
100. Berger, C.; Song, Z.; Li, T.; Li, X.; Ogbazghi, A. Y.; Feng, R.; Dai, Z.; Marchenkov, A. N.; Conrad, E. H.; First, P. N.; de Heer, W. A., Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (52), 19912-19916.
101. Sutter, P. W.; Flege, J.-I.; Sutter, E. A., Epitaxial graphene on ruthenium. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 406.
102. Yi, M.; Shen, Z., A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (22), 11700-11715.
103. Hernandez, Y.; Nicolosi, V.; Lotya, M.; Blighe, F. M.; Sun, Z.; De, S.; McGovern, I. T.; Holland, B.; Byrne, M.; Gun'Ko, Y. K.; Boland, J. J.; Niraj, P.; Duesberg, G.; Krishnamurthy, S.; Goodhue, R.; Hutchison, J.; Scardaci, V.; Ferrari, A. C.; Coleman, J. N., High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 563.
104. Du, W.; Lu, J.; Sun, P.; Zhu, Y.; Jiang, X., Organic salt-assisted liquid-phase exfoliation of graphite to produce high-quality graphene. *Chem. Phys. Lett.* **2013**, *568-569*, 198-201.
105. Si, Y.; Samulski, E. T., Synthesis of Water Soluble Graphene. *Nano Lett.* **2008**, *8* (6), 1679-1682.
106. Pei, S.; Cheng, H.-M., The reduction of graphene oxide. *Carbon* **2012**, *50* (9), 3210-3228.
107. Brodie, B. C., On the Atomic Weight of Graphite. *Philos. Trans. Royal Soc.* **1859**, *149*, 249-259.
108. Hummers, W. S.; Offeman, R. E., Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80* (6), 1339-1339.
109. Yao, Y.; Chen, X.; Guo, H.; Wu, Z., Graphene oxide thin film coated quartz crystal microbalance for humidity detection. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257* (17), 7778-7782.
110. Yeh, T.-F.; Teng, C.-Y.; Chen, S.-J.; Teng, H., Nitrogen-Doped Graphene Oxide Quantum Dots as Photocatalysts for Overall Water-Splitting under Visible Light Illumination. *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2014**, *26* (20), 3297-3303.
111. Eftekhari, A.; Shulga, Y. M.; Baskakov, S. A.; Gutsev, G. L., Graphene oxide membranes for electrochemical energy storage and conversion. *Int. J. Hydrogen Energy* **2018**, *43* (4), 2307-2326.
112. Singh, D. P.; Herrera, C. E.; Singh, B.; Singh, S.; Singh, R. K.; Kumar, R., Graphene oxide: An efficient material and recent approach for biotechnological and biomedical applications. *Mater. Sci. Eng. C* **2018**, *86*, 173-197.
113. Paredes, J. I.; Villar-Rodil, S.; Martínez-Alonso, A.; Tascón, J. M. D., Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents. *Langmuir* **2008**, *24* (19), 10560-10564.
114. Jang, J.; Pham, V. H.; Hur, S. H.; Chung, J. S., Dispersibility of reduced alkylamine-functionalized graphene oxides in organic solvents. *J. Colloid Interface Sci.* **2014**, *424*, 62-66.
115. Yang, X.; Mei, T.; Yang, J.; Zhang, C.; Lv, M.; Wang, X., Synthesis and characterization of alkylamine-functionalized graphene for polyolefin-based nanocomposites. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *305*, 725-731.
116. Konios, D.; Stylianakis, M. M.; Stratakis, E.; Kymakis, E., Dispersion behaviour of graphene oxide and reduced graphene oxide. *J. Colloid Interface Sci.* **2014**, *430*, 108-112.

117. Alberto, M.; Luque-Alled, J. M.; Gao, L.; Iliut, M.; Prestat, E.; Newman, L.; Haigh, S. J.; Vijayaraghavan, A.; Budd, P. M.; Gorgojo, P., Enhanced organophilic separations with mixed matrix membranes of polymers of intrinsic microporosity and graphene-like fillers. *J. Membr. Sci.* **2017**, *526*, 437-449.
118. Baker, R. W., *Membrane Technology and Applications*. Wiley: 2004.
119. Cacho-Bailo, F.; Catalán-Aguirre, S.; Etxeberria-Benavides, M.; Karvan, O.; Sebastian, V.; Téllez, C.; Coronas, J., Metal-organic framework membranes on the inner-side of a polymeric hollow fiber by microfluidic synthesis. *J. Membr. Sci.* **2015**, *476*, 277-285.
120. Seader, J. D.; Henley, E. J.; Roper, D. K., *Separation Process Principles, 3rd Edition*. John Wiley Incorporated: 2010.
121. Ho, W.; Sirkar, K., *Membrane Handbook*. Springer US: 1992.
122. Sholl, D. S.; Lively, R. P., Seven chemical separations to change the world. *Nature* **2016**, *532* (7600), 435-7.
123. Koros, B., Three hundred volumes. *J. Membr. Sci.* **2007**, *300* (1), 1.
124. Strathmann, H., *Introduction to Membrane Science and Technology*. Wiley: 2011.
125. Wang, J.; Dlamini, D. S.; Mishra, A. K.; Pendergast, M. T. M.; Wong, M. C. Y.; Mamba, B. B.; Freger, V.; Verliefde, A. R. D.; Hoek, E. M. V., A critical review of transport through osmotic membranes. *J. Membr. Sci.* **2014**, *454*, 516-537.
126. Marchetti, P.; Jimenez Solomon, M. F.; Szekely, G.; Livingston, A. G., Molecular Separation with Organic Solvent Nanofiltration: A Critical Review. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (21), 10735-10806.
127. Hilal, N.; Al-Zoubi, H.; Darwish, N. A.; Mohamma, A. W.; Abu Arabi, M., A comprehensive review of nanofiltration membranes: Treatment, pretreatment, modelling, and atomic force microscopy. *Desalination* **2004**, *170* (3), 281-308.
128. Shon, H. K.; Phuntsho, S.; Chaudhary, D. S.; Vigneswaran, S.; Cho, J., Nanofiltration for water and wastewater treatment – a mini review. *Drink. Water Eng. Sci.* **2013**, *6* (1), 47-53.
129. Silva, B. F. d.; Jelic, A.; López-Serna, R.; Mozeto, A. A.; Petrovic, M.; Barceló, D., Occurrence and distribution of pharmaceuticals in surface water, suspended solids and sediments of the Ebro river basin, Spain. *Chemosphere* **2011**, *85* (8), 1331-1339.
130. Petrović, M.; Gonzalez, S.; Barceló, D., Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. *Trends Anal. Chem.* **2003**, *22* (10), 685-696.
131. Nath, K.; Dave, H. K.; Patel, T. M., Revisiting the recent applications of nanofiltration in food processing industries: Progress and prognosis. *Trends Food Sci. Technol.* **2018**, *73*, 12-24.
132. Cassano, A.; Molinari, R.; Drioli, E., Saving of water and chemicals in tanning industry by membrane processes. *Water Sci. Technol.* **1999**, *40* (4), 443-450.
133. Gozálvarez-Zafrilla, J. M.; Sanz-Escribano, D.; Lora-García, J.; León Hidalgo, M. C., Nanofiltration of secondary effluent for wastewater reuse in the textile industry. *Desalination* **2008**, *222* (1), 272-279.
134. <https://www.researchandmarkets.com/research/xzgwlr/global?w=4> (accessed 28/01/2019).
135. Livingston, A.; Peeva, L.; Han, S.; Nair, D.; Luthra, S. S.; White, L. S.; Freitas dos Santos, L. M., Membrane Separation in Green Chemical Processing. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **2003**, *984* (1), 123-141.

136. Volkov, A. V.; Korneeva, G. A.; Gennadii, F. T., Organic solvent nanofiltration: prospects and application. *Russ. Chem. Rev.* **2008**, 77 (11), 983.
137. White, L. S.; Nitsch, A. R., Solvent recovery from lube oil filtrates with a polyimide membrane. *J. Membr. Sci.* **2000**, 179 (1), 267-274.
138. Geens, J.; De Witte, B.; Van der Bruggen, B., Removal of API's (Active Pharmaceutical Ingredients) from Organic Solvents by Nanofiltration. *Sep. Sci. Technol.* **2007**, 42 (11), 2435-2449.
139. Buonomenna, M. G.; Bae, J., Organic Solvent Nanofiltration in Pharmaceutical Industry. *Sep. Purif. Rev.* **2015**, 44 (2), 157-182.
140. Koros, W. J.; Ma, Y. H.; Shimidzu, T., Terminology for membranes and membrane processes (IUPAC Recommendations 1996). *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68 (7), 1479.
141. Schaefer, A.; Andritsos, N.; Karabelas, A.; Hoek, E.; Schneider, R.; Nyström, M., Nanofiltration – Principles and Applications 1 Chapter 8 Fouling in Nanofiltration. 2004.
142. Rezakazemi, M.; Dashti, A.; Riasat Harami, H.; Hajilari, N.; Inamuddin, Fouling-resistant membranes for water reuse. *Environ. Chem. Lett.* **2018**.
143. Jhaveri, J. H.; Murthy, Z. V. P., A comprehensive review on anti-fouling nanocomposite membranes for pressure driven membrane separation processes. *Desalination* **2016**, 379, 137-154.
144. Echaide-Gorritz, C.; Sorribas, S.; Tellez, C.; Coronas, J., MOF nanoparticles of MIL-68(Al), MIL-101(Cr) and ZIF-11 for thin film nanocomposite organic solvent nanofiltration membranes. *RSC Adv.* **2016**, 6 (93), 90417-90426.
145. Paseta, L.; Potier, G.; Abbott, S.; Coronas, J., Using Hansen solubility parameters to study the encapsulation of caffeine in MOFs. *Org. Biomol. Chem.* **2015**, 13 (6), 1724-1731.
146. Hansen, C. M., *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook, Second Edition*. CRC Press: 2007.
147. Van Gestel, T.; Vandecasteele, C.; Buekenhoudt, A.; Dotremont, C.; Luyten, J.; Leysen, R.; Van der Bruggen, B.; Maes, G., Alumina and titania multilayer membranes for nanofiltration: preparation, characterization and chemical stability. *J. Membr. Sci.* **2002**, 207 (1), 73-89.
148. Mulder, M.; Mulder, J., *Basic Principles of Membrane Technology*. Springer: 1996.
149. Hermans, S.; Mariën, H.; Van Goethem, C.; Vankelecom, I. F. J., Recent developments in thin film (nano)composite membranes for solvent resistant nanofiltration. *Curr. Opin. Chem. Eng.* **2015**, 8, 45-54.
150. Ahmad, A. L.; Ooi, B. S., Properties–performance of thin film composites membrane: study on trimesoyl chloride content and polymerization time. *J. Membr. Sci.* **2005**, 255 (1), 67-77.
151. Ghosh, A. K.; Jeong, B.-H.; Huang, X.; Hoek, E. M. V., Impacts of reaction and curing conditions on polyamide composite reverse osmosis membrane properties. *J. Membr. Sci.* **2008**, 311 (1), 34-45.
152. Veríssimo, S.; Peinemann, K. V.; Bordado, J., Influence of the diamine structure on the nanofiltration performance, surface morphology and surface charge of the composite polyamide membranes. *J. Membr. Sci.* **2006**, 279 (1), 266-275.
153. Zargar, M.; Jin, B.; Dai, S., An integrated statistic and systematic approach to study correlation of synthesis condition and desalination performance of thin film composite membranes. *Desalination* **2016**, 394, 138-147.

154. Ghosh, A. K.; Hoek, E. M. V., Impacts of support membrane structure and chemistry on polyamide-polysulfone interfacial composite membranes. *J. Membr. Sci.* **2009**, 336 (1), 140-148.
155. Jimenez-Solomon, M. F.; Gorgojo, P.; Munoz-Ibanez, M.; Livingston, A. G., Beneath the surface: Influence of supports on thin film composite membranes by interfacial polymerization for organic solvent nanofiltration. *J. Membr. Sci.* **2013**, 448, 102-113.
156. Sani, N. A. A.; Lau, W. J.; Ismail, A. F., Influence of polymer concentration in casting solution and solvent-solute-membrane interactions on performance of polyphenylsulfone (PPSU) nanofiltration membrane in alcohol solvents. *J. Polym. Eng.* **2014**, 34 (6), 489.
157. Zhang, S.; Jian, X.; Dai, Y., Preparation of sulfonated poly(phthalazinone ether sulfone ketone) composite nanofiltration membrane. *J. Membr. Sci.* **2005**, 246 (2), 121-126.
158. Roh, I. J., Influence of rupture strength of interfacially polymerized thin-film structure on the performance of polyamide composite membranes. *J. Membr. Sci.* **2002**, 198 (1), 63-74.
159. Kim, C. K.; Kim, J. H.; Roh, I. J.; Kim, J. J., The changes of membrane performance with polyamide molecular structure in the reverse osmosis process. *J. Membr. Sci.* **2000**, 165 (2), 189-199.
160. Chen, S.-H.; Chang, D.-J.; Liou, R.-M.; Hsu, C.-S.; Lin, S.-S., Preparation and separation properties of polyamide nanofiltration membrane. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 83 (5), 1112-1118.
161. Jeong, B.-H.; Hoek, E. M. V.; Yan, Y.; Subramani, A.; Huang, X.; Hurwitz, G.; Ghosh, A. K.; Jawor, A., Interfacial polymerization of thin film nanocomposites: A new concept for reverse osmosis membranes. *J. Membr. Sci.* **2007**, 294 (1-2), 1-7.
162. Lind, M. L.; Ghosh, A. K.; Jawor, A.; Huang, X.; Hou, W.; Yang, Y.; Hoek, E. M. V., Influence of Zeolite Crystal Size on Zeolite-Polyamide Thin Film Nanocomposite Membranes. *Langmuir* **2009**, 25 (17), 10139-10145.
163. Lee, S. Y.; Kim, H. J.; Patel, R.; Im, S. J.; Kim, J. H.; Min, B. R., Silver nanoparticles immobilized on thin film composite polyamide membrane: characterization, nanofiltration, antifouling properties. *Polym. Adv. Technol.* **2007**, 18 (7), 562-568.
164. Dong, L.-x.; Huang, X.-c.; Wang, Z.; Yang, Z.; Wang, X.-m.; Tang, C. Y., A thin-film nanocomposite nanofiltration membrane prepared on a support with in situ embedded zeolite nanoparticles. *Sep. Purif. Technol.* **2016**, 166, 230-239.
165. Abdikheibari, S.; Lei, W.; Dumée, L. F.; Milne, N.; Baskaran, K., Thin film nanocomposite nanofiltration membranes from amine functionalized-boron nitride/polypiperazine amide with enhanced flux and fouling resistance. *J. Mater. Chem. A* **2018**, 6 (25), 12066-12081.
166. Xue, S.-M.; Xu, Z.-L.; Tang, Y.-J.; Ji, C.-H., Polypiperazine-amide Nanofiltration Membrane Modified by Different Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes (MWCNTs). *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8 (29), 19135-19144.
167. Hu, D.; Xu, Z.-L.; Chen, C., Polypiperazine-amide nanofiltration membrane containing silica nanoparticles prepared by interfacial polymerization. *Desalination* **2012**, 301, 75-81.
168. Namvar-Mahboub, M.; Pakizeh, M.; Davari, S., Preparation and characterization of UZM-5/polyamide thin film nanocomposite membrane for dewaxing solvent recovery. *J. Membr. Sci.* **2014**, 459, 22-32.

169. Peyravi, M.; Jahanshahi, M.; Rahimpour, A.; Javadi, A.; Hajavi, S., Novel thin film nanocomposite membranes incorporated with functionalized TiO₂ nanoparticles for organic solvent nanofiltration. *Chem. Eng. J. (Lausanne)* **2014**, *241*, 155-166.
170. Campbell, J.; Székely, G.; Davies, R. P.; Braddock, D. C.; Livingston, A. G., Fabrication of hybrid polymer/metal organic framework membranes: mixed matrix membranes versus in situ growth. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (24), 9260-9271.
171. Sarango, L.; Paseta, L.; Navarro, M.; Zornoza, B.; Coronas, J., Controlled deposition of MOFs by dip-coating in thin film nanocomposite membranes for organic solvent nanofiltration. *J. Ind. Eng. Chem.* **2018**, *59*, 8-16.
172. Li, Y.; Wee, L. H.; Martens, J. A.; Vankelecom, I. F. J., Interfacial synthesis of ZIF-8 membranes with improved nanofiltration performance. *J. Membr. Sci.* **2017**, *523*, 561-566.
173. Wang, L.; Fang, M.; Liu, J.; He, J.; Li, J.; Lei, J., Layer-by-Layer Fabrication of High-Performance Polyamide/ZIF-8 Nanocomposite Membrane for Nanofiltration Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (43), 24082-24093.
174. Kausar, A., Survey on Langmuir–Blodgett Films of Polymer and Polymeric Composite *Polym.-Plast. Technol. Eng.* **2017**, *56* (9), 932-945.
175. Talham, D. R.; Yamamoto, T.; Meisel, M. W., Langmuir–Blodgett films of molecular organic materials. *J. Phys.: Condens. Matter* **2008**, *20* (18), 184006.
176. Benito, J.; Sorribas, S.; Lucas, I.; Coronas, J.; Gascon, I., Langmuir–Blodgett Films of the Metal–Organic Framework MIL-101(Cr): Preparation, Characterization, and CO₂ Adsorption Study Using a QCM-Based Setup. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (25), 16486-16492.
177. Benito, J.; Sánchez-Laínez, J.; Zornoza, B.; Martín, S.; Carta, M.; Malpass-Evans, R.; Téllez, C.; McKeown, N. B.; Coronas, J.; Gascón, I., Ultrathin Composite Polymeric Membranes for CO₂/N₂ Separation with Minimum Thickness and High CO₂ Permeance. *ChemSusChem* **2017**, *10* (20), 4014-4017.
178. Ariga, K.; Yamauchi, Y.; Mori, T.; Hill, J. P., 25th Anniversary Article: What Can Be Done with the Langmuir–Blodgett Method? Recent Developments and its Critical Role in Materials Science. *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2013**, *25* (45), 6477-6512.
179. Liu, X.; Li, Y.; Ban, Y.; Peng, Y.; Jin, H.; Bux, H.; Xu, L.; Caro, J.; Yang, W., Improvement of hydrothermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2013**, *49* (80), 9140-9142.
180. Hou, L.; Wang, L.; Zhang, N.; Xie, Z.; Dong, D., Polymer brushes on metal-organic frameworks by UV-induced photopolymerization. *Polym. Chem.* **2016**, *7* (37), 5828-5834.
181. Wee, L. H.; Lohe, M. R.; Janssens, N.; Kaskel, S.; Martens, J. A., Fine tuning of the metal-organic framework Cu₃(BTC)₂ HKUST-1 crystal size in the 100 nm to 5 micron range. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (27), 13742-13746.
182. Rourke, J. P.; Pandey, P. A.; Moore, J. J.; Bates, M.; Kinloch, I. A.; Young, R. J.; Wilson, N. R., The Real Graphene Oxide Revealed: Stripping the Oxidative Debris from the Graphene-like Sheets. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50* (14), 3173-3177.
183. Hou, Y.; Wang, D.; Zhang, X.-M.; Zhao, H.; Zha, J.-W.; Dang, Z.-M., Positive piezoresistive behavior of electrically conductive alkyl-functionalized graphene/polydimethylsilicone nanocomposites. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1* (3), 515-521.
184. See-Toh, Y. H.; Ferreira, F. C.; Livingston, A. G., The influence of membrane formation parameters on the functional performance of organic solvent nanofiltration membranes. *J. Membr. Sci.* **2007**, *299* (1), 236-250.

185. See Toh, Y. H.; Lim, F. W.; Livingston, A. G., Polymeric membranes for nanofiltration in polar aprotic solvents. *J. Membr. Sci.* **2007**, *301* (1), 3-10.
186. Li, X.; Chung, T.-S., Thin-film composite P84 co-polyimide hollow fiber membranes for osmotic power generation. *Appl. Energy* **2014**, *114*, 600-610.
187. Jimenez Solomon, M. F.; Bhole, Y.; Livingston, A. G., High flux membranes for organic solvent nanofiltration (OSN)—Interfacial polymerization with solvent activation. *J. Membr. Sci.* **2012**, *423-424*, 371-382.
188. Campbell, J.; Davies, R. P.; Braddock, D. C.; Livingston, A. G., Improving the permeance of hybrid polymer/metal-organic framework (MOF) membranes for organic solvent nanofiltration (OSN) - development of MOF thin films via interfacial synthesis. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (18), 9668-9674.
189. Marchetti, P.; Solomon, M. F. J.; Szekely, G.; Livingston, A. G., Molecular Separation with Organic Solvent Nanofiltration: A Critical Review. *Chemical Reviews* **2014**, *114* (21), 10735-10806.
190. Radjenović, J.; Petrović, M.; Ventura, F.; Barceló, D., Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment. *Water Res.* **2008**, *42* (14), 3601-3610.
191. Košutić, K.; Furač, L.; Sipos, L.; Kunst, B., Removal of arsenic and pesticides from drinking water by nanofiltration membranes. *Separation and Purification Technology* **2005**, *42* (2), 137-144.
192. Tang, C.; Chen, V., Nanofiltration of textile wastewater for water reuse. *Desalination* **2002**, *143* (1), 11-20.
193. Emadzadeh, D.; Lau, W. J.; Matsuura, T.; Rahbari-Sisakht, M.; Ismail, A. F., A novel thin film composite forward osmosis membrane prepared from PSf-TiO₂ nanocomposite substrate for water desalination. *Chem. Eng. J. (Lausanne)* **2014**, *237*, 70-80.
194. Soroko, I.; Livingston, A., Impact of TiO₂ nanoparticles on morphology and performance of crosslinked polyimide organic solvent nanofiltration (OSN) membranes. *J. Membr. Sci.* **2009**, *343* (1), 189-198.
195. Yin, J.; Kim, E.-S.; Yang, J.; Deng, B., Fabrication of a novel thin-film nanocomposite (TFN) membrane containing MCM-41 silica nanoparticles (NPs) for water purification. *J. Membr. Sci.* **2012**, *423-424*, 238-246.
196. Yin, J.; Zhu, G.; Deng, B., Graphene oxide (GO) enhanced polyamide (PA) thin-film nanocomposite (TFN) membrane for water purification. *Desalination* **2016**, *379*, 93-101.
197. Duan, J.; Pan, Y.; Pacheco, F.; Litwiller, E.; Lai, Z.; Pinnau, I., High-performance polyamide thin-film-nanocomposite reverse osmosis membranes containing hydrophobic zeolitic imidazolate framework-8. *J. Membr. Sci.* **2015**, *476*, 303-310.
198. Wang, H.; Zeng, Z.; Xu, P.; Li, L.; Zeng, G.; Xiao, R.; Tang, Z.; Huang, D.; Tang, L.; Lai, C.; Jiang, D.; Liu, Y.; Yi, H.; Qin, L.; Ye, S.; Ren, X.; Tang, W., Recent progress in covalent organic framework thin films: fabrications, applications and perspectives. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48* (2), 488-516.
199. Jiang, D.; Xu, P.; Wang, H.; Zeng, G.; Huang, D.; Chen, M.; Lai, C.; Zhang, C.; Wan, J.; Xue, W., Strategies to improve metal organic frameworks photocatalyst's performance for degradation of organic pollutants. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *376*, 449-466.
200. Xiong, W.; Zeng, Z.; Li, X.; Zeng, G.; Xiao, R.; Yang, Z.; Zhou, Y.; Zhang, C.; Cheng, M.; Hu, L.; Zhou, C.; Qin, L.; Xu, R.; Zhang, Y., Multi-walled carbon nanotube/amino-functionalized MIL-53(Fe) composites: Remarkable adsorptive removal of antibiotics from aqueous solutions. *Chemosphere* **2018**, *210*, 1061-1069.

201. Guillen, G. R.; Pan, Y.; Li, M.; Hoek, E. M. V., Preparation and Characterization of Membranes Formed by Nonsolvent Induced Phase Separation: A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50* (7), 3798-3817.
202. Echaide-Gorritz, C.; Navarro, M.; Tellez, C.; Coronas, J., Simultaneous use of MOFs MIL-101(Cr) and ZIF-11 in thin film nanocomposite membranes for organic solvent nanofiltration. *Dalton Trans.* **2017**, 46 (19), 6244-6252.
203. EPA US EPA website. <https://www.epa.gov/greenchemistry>.
204. Anastas, P. T.; Kirchhoff, M. M., Origins, current status, and future challenges of green chemistry. *Accounts of Chemical Research* **2002**, *35*, 686-694.
205. Prat, D.; Pardigon, O.; Flemming, H.-W.; Letestu, S.; Ducandas, V. r.; Isnard, P.; Guntrum, E.; Senac, T.; Ruisseau, S. p.; Cruciani, P., Sanofi's solvent selection guide: a step toward more sustainable processes. *Organic Process Research & Development* **2013**, *17* (12), 1517-1525.
206. ECHA Candidate List of substances of very high concern for Authorisation. <https://echa.europa.eu/candidate-list-table>.
207. da Silva Bural, J.; Peeva, L.; Livingston, A., Towards improved membrane production: using low-toxicity solvents for the preparation of PEEK nanofiltration membranes. *Green Chem.* **2016**, *18* (8), 2374-2384.
208. Hua, D.; Japip, S.; Wang, K. Y.; Chung, T.-S., Green Design of Poly(m-Phenylene Isophthalamide)-Based Thin-Film Composite Membranes for Organic Solvent Nanofiltration and Concentrating Lecithin in Hexane. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6* (8), 10696-10705.
209. Figoli, A.; Marino, T.; Simone, S.; Di Nicolo, E.; Li, X. M.; He, T.; Tornaghi, S.; Drioli, E., Towards non-toxic solvents for membrane preparation: a review. *Green Chem.* **2014**, *16* (9), 4034-4059.
210. Capello, C.; Fischer, U.; Hungerbuhler, K., What is a green solvent? A comprehensive framework for the environmental assessment of solvents. *Green Chem.* **2007**, *9* (9), 927-934.
211. Cravillon, J.; Münzer, S.; Lohmeier, S.-J.; Feldhoff, A.; Huber, K.; Wiebcke, M., Rapid Room-Temperature Synthesis and Characterization of Nanocrystals of a Prototypical Zeolitic Imidazolate Framework. *Chem. Mater.* **2009**, *21* (8), 1410-1412.
212. Chavan, S.; Vitillo, J. G.; Gianolio, D.; Zavorotynska, O.; Civalieri, B.; Jakobsen, S.; Nilsen, M. H.; Valenzano, L.; Lamberti, C.; Lillerud, K. P.; Bordiga, S., H₂ storage in isostructural UiO-67 and UiO-66 MOFs. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14* (5), 1614-1626.
213. Yang, Q.; Wiersum, A. D.; Jobic, H.; Guillerm, V.; Serre, C.; Llewellyn, P. L.; Maurin, G., Understanding the Thermodynamic and Kinetic Behavior of the CO₂/CH₄ Gas Mixture within the Porous Zirconium Terephthalate UiO-66(Zr): A Joint Experimental and Modeling Approach. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (28), 13768-13774.
214. Sorribas, S.; Zornoza, B.; Tellez, C.; Coronas, J., Ordered mesoporous silica-(ZIF-8) core-shell spheres. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2012**, 48 (75), 9388-9390.
215. Gorgojo, P.; Jimenez-Solomon, M. F.; Livingston, A. G., Polyamide thin film composite membranes on cross-linked polyimide supports: Improvement of RO performance via activating solvent. *Desalination* **2014**, *344*, 181-188.
216. Hansen, C. M., 50 Years with solubility parameters—past and future. *Prog. Org. Coat.* **2004**, *51* (1), 77-84.

217. Koo, C. H.; Mohammad, A. W.; Suja', F.; Meor Talib, M. Z., Review of the effect of selected physicochemical factors on membrane fouling propensity based on fouling indices. *Desalination* **2012**, *287*, 167-177.
218. Guo, X.; Liu, D.; Han, T.; Huang, H.; Yang, Q.; Zhong, C., Preparation of thin film nanocomposite membranes with surface modified MOF for high flux organic solvent nanofiltration. *AIChE J.* **2017**, *63* (4), 1303-1312.
219. Roy, S.; Ntim, S. A.; Mitra, S.; Sirkar, K. K., Facile fabrication of superior nanofiltration membranes from interfacially polymerized CNT-polymer composites. *J. Membr. Sci.* **2011**, *375* (1), 81-87.
220. Shao, L.; Cheng, X.; Wang, Z.; Ma, J.; Guo, Z., Tuning the performance of polypyrrole-based solvent-resistant composite nanofiltration membranes by optimizing polymerization conditions and incorporating graphene oxide. *J. Membr. Sci.* **2014**, *452*, 82-89.
221. Li, Y.; Mao, H.; Zhang, H.; Yang, G.; Ding, R.; Wang, J., Tuning the microstructure and permeation property of thin film nanocomposite membrane by functionalized inorganic nanospheres for solvent resistant nanofiltration. *Sep. Purif. Technol.* **2016**, *165*, 60-70.
222. Darvishmanesh, S.; Buekenhoudt, A.; Degève, J.; Van der Bruggen, B., General model for prediction of solvent permeation through organic and inorganic solvent resistant nanofiltration membranes. *J. Membr. Sci.* **2009**, *334* (1), 43-49.
223. Siavash, D.; Jan, D.; Bart, V. d. B., Physicochemical Characterization of Transport in Nanosized Membrane Structures. *ChemPhysChem* **2010**, *11* (2), 404-411.
224. Yang, X. J.; Livingston, A. G.; Freitas dos Santos, L., Experimental observations of nanofiltration with organic solvents. *J. Membr. Sci.* **2001**, *190* (1), 45-55.
225. Aminabhavi, T. M.; Gopalakrishna, B., Density, Viscosity, Refractive Index, and Speed of Sound in Aqueous Mixtures of N,N-Dimethylformamide, Dimethyl Sulfoxide, N,N-Dimethylacetamide, Acetonitrile, Ethylene Glycol, Diethylene Glycol, 1,4-Dioxane, Tetrahydrofuran, 2-Methoxyethanol, and 2-Ethoxyethanol at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **1995**, *40* (4), 856-861.
226. Yaws, C. L.; Richmond, P. C., Chapter 21 - Surface tension—Organic compounds. In *Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons*, Yaws, C. L., Ed. William Andrew Publishing: Norwich, NY, 2009; pp 686-781.
227. Speight, J., *Lange's Handbook of Chemistry, 70th Anniversary Edition*. McGraw-Hill Education: 2005.
228. Borjigin, T.; Sun, F.; Zhang, J.; Cai, K.; Ren, H.; Zhu, G., A microporous metal-organic framework with high stability for GC separation of alcohols from water. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2012**, *48* (61), 7613-7615.
229. Y., L. J.; S., Y. T.; C., S. J.; C., R., Observations related to tetrahydrofuran and methane hydrates for laboratory studies of hydrate-bearing sediments. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **2007**, *8* (6).
230. Kajiwar, T.; Higuchi, M.; Yuasa, A.; Higashimura, H.; Kitagawa, S., One-dimensional alignment of strong Lewis acid sites in a porous coordination polymer. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2013**, *49* (89), 10459-10461.
231. Fach, E.; Waldman, W. J.; Williams, M.; Long, J.; Meister, R. K.; Dutta, P. K., Analysis of the biological and chemical reactivity of zeolite-based aluminosilicate fibers and particulates. *Environ. Health Perspect.* **2002**, *110* (11), 1087-1096.

232. Yangali-Quintanilla, V.; Maeng, S. K.; Fujioka, T.; Kennedy, M.; Li, Z.; Amy, G., Nanofiltration vs. reverse osmosis for the removal of emerging organic contaminants in water reuse. *Desalination Water Treat.* **2011**, *34* (1-3), 50-56.
233. Darvishmanesh, S.; Firoozpour, L.; Vanneste, J.; Luis, P.; Degreè, J.; Bruggen, B. V. d., Performance of solvent resistant nanofiltration membranes for purification of residual solvent in the pharmaceutical industry: experiments and simulation. *Green Chem.* **2011**, *13* (12), 3476-3483.
234. Peshev, D.; Peeva, L. G.; Peev, G.; Baptista, I. I. R.; Boam, A. T., Application of organic solvent nanofiltration for concentration of antioxidant extracts of rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.). *Chem. Eng. Res. Des.* **2011**, *89* (3), 318-327.
235. Lau, W. J.; Ismail, A. F.; Misdan, N.; Kassim, M. A., A recent progress in thin film composite membrane: A review. *Desalination* **2012**, *287*, 190-199.
236. Gomez, C. V.; Robalino, E.; Haro, D.; Tene, T.; Escudero, P.; Haro, A.; Orbe, J., Structural and Electronic Properties of Graphene Oxide for Different Degree of Oxidation1. *Mater. Today Proc.* **2016**, *3* (3), 796-802.
237. Castarlenas, S.; Téllez, C.; Coronas, J., Gas separation with mixed matrix membranes obtained from MOF UiO-66-graphite oxide hybrids. *J. Membr. Sci.* **2017**, *526*, 205-211.
238. Shen, G.; Zhao, J.; Guan, K.; Shen, J.; Jin, W., Highly efficient recovery of propane by mixed-matrix membrane via embedding functionalized graphene oxide nanosheets into polydimethylsiloxane. *AIChE J.* **2017**, *63* (8), 3501-3510.
239. Doğu, M.; Ercan, N., High performance cyclic olefin copolymer (COC) membranes prepared with melt processing method and using of surface modified graphitic nanosheets for H₂/CH₄ and H₂/CO₂ separation. *Chem. Eng. Res. Des.* **2016**, *109*, 455-463.
240. Chae, H.-R.; Lee, J.; Lee, C.-H.; Kim, I.-C.; Park, P.-K., Graphene oxide-embedded thin-film composite reverse osmosis membrane with high flux, anti-biofouling, and chlorine resistance. *J. Membr. Sci.* **2015**, *483*, 128-135.
241. Zahirifar, J.; Karimi-Sabet, J.; Moosavian, S. M. A.; Hadi, A.; Khadiv-Parsi, P., Fabrication of a novel octadecylamine functionalized graphene oxide/PVDF dual-layer flat sheet membrane for desalination via air gap membrane distillation. *Desalination* **2018**, *428*, 227-239.
242. Song, X.; Zhou, Q.; Zhang, T.; Xu, H.; Wang, Z., Pressure-assisted preparation of graphene oxide quantum dot-incorporated reverse osmosis membranes: antifouling and chlorine resistance potentials. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4* (43), 16896-16905.
243. Wang, J.; Wang, Y.; Zhang, Y.; Uliana, A.; Zhu, J.; Liu, J.; Van der Bruggen, B., Zeolitic Imidazolate Framework/Graphene Oxide Hybrid Nanosheets Functionalized Thin Film Nanocomposite Membrane for Enhanced Antimicrobial Performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (38), 25508-25519.
244. Ma, W.; Chen, T.; Nanni, S.; Yang, L.; Ye, Z.; Rahaman, M., Zwitterion-Functionalized Graphene Oxide Incorporated Polyamide Membranes with Improved Antifouling Properties. *Langmuir* **2018**, *35* (5), 1513-1525.
245. Xue, S.-M.; Ji, C.-H.; Xu, Z.-L.; Tang, Y.-J.; Li, R.-H., Chlorine resistant TFN nanofiltration membrane incorporated with octadecylamine-grafted GO and fluorine-containing monomer. *J. Membr. Sci.* **2018**, *545*, 185-195.
246. Alberto, M.; Bhavsar, R.; Luque-Alled, J. M.; Prestat, E.; Gao, L.; Budd, P. M.; Vijayaraghavan, A.; Szekely, G.; Holmes, S. M.; Gorgojo, P., Study on the formation of thin film nanocomposite (TFN) membranes of polymers of intrinsic microporosity and

graphene-like fillers: Effect of lateral flake size and chemical functionalization. *J. Membr. Sci.* **2018**, 565, 390-401.

247. Zhang, S.-P.; Song, H.-O., Supramolecular graphene oxide-alkylamine hybrid materials: variation of dispersibility and improvement of thermal stability. *New J. Chem.* **2012**, 36 (9), 1733-1738.

248. Zhang, S.; Xiong, P.; Yang, X.; Wang, X., Novel PEG functionalized graphene nanosheets: enhancement of dispersibility and thermal stability. *Nanoscale* **2011**, 3 (5), 2169-2174.

249. Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Piner, R. D.; Kohlhaas, K. A.; Kleinhammes, A.; Jia, Y.; Wu, Y.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S., Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon* **2007**, 45 (7), 1558-1565.

250. Xu, C.; Li, J.; Wang, X.; Wang, J.; Wan, L.; Li, Y.; Zhang, M.; Shang, X.; Yang, Y., Synthesis of hemin functionalized graphene and its application as a counter electrode in dye-sensitized solar cells. *Mater. Chem. Phys.* **2012**, 132 (2), 858-864.

251. Lin, Z.; Liu, Y.; Wong, C.-p., Facile Fabrication of Superhydrophobic Octadecylamine-Functionalized Graphite Oxide Film. *Langmuir* **2010**, 26 (20), 16110-16114.

252. Meyer, J. C.; Geim, A. K.; Katsnelson, M. I.; Novoselov, K. S.; Obergefell, D.; Roth, S.; Girit, C.; Zettl, A., On the roughness of single- and bi-layer graphene membranes. *Solid State Commun.* **2007**, 143 (1), 101-109.

253. Wilson, N. R.; Pandey, P. A.; Beanland, R.; Young, R. J.; Kinloch, I. A.; Gong, L.; Liu, Z.; Suenaga, K.; Rourke, J. P.; York, S. J.; Sloan, J., Graphene Oxide: Structural Analysis and Application as a Highly Transparent Support for Electron Microscopy. *ACS Nano* **2009**, 3 (9), 2547-2556.

254. Mungse, H. P.; Singh, R.; Sugimura, H.; Kumar, N.; Khatri, O. P., Molecular pillar supported graphene oxide framework: conformational heterogeneity and tunable d-spacing. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17 (32), 20822-20829.

255. Nair, R. R.; Wu, H. A.; Jayaram, P. N.; Grigorieva, I. V.; Geim, A. K., Unimpeded Permeation of Water Through Helium-Leak-Tight Graphene-Based Membranes. *Science* **2012**, 335 (6067), 442-444.

256. Hendrix, K.; Van Eynde, M.; Koeckelberghs, G.; Vankelecom, I. F. J., Crosslinking of modified poly(ether ether ketone) membranes for use in solvent resistant nanofiltration. *J. Membr. Sci.* **2013**, 447, 212-221.

257. Zhao, Y.; Yuan, Q., A comparison of nanofiltration with aqueous and organic solvents. *J. Membr. Sci.* **2006**, 279 (1), 453-458.

258. Fei, F.; Cseri, L.; Szekely, G.; Blanford, C. F., Robust Covalently Cross-linked Polybenzimidazole/Graphene Oxide Membranes for High-Flux Organic Solvent Nanofiltration. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, 10 (18), 16140-16147.

259. Basu, S.; Maes, M.; Cano-Odena, A.; Alaerts, L.; De Vos, D. E.; Vankelecom, I. F. J., Solvent resistant nanofiltration (SRNF) membranes based on metal-organic frameworks. *J. Membr. Sci.* **2009**, 344 (1), 190-198.

260. Bolong, N.; Ismail, A. F.; Salim, M. R.; Matsuura, T., A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination* **2009**, 239 (1), 229-246.

261. Fent, K.; Weston, A. A.; Caminada, D., Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquat. Toxicol.* **2006**, 76 (2), 122-159.

262. Gros, M.; Petrović, M.; Ginebreda, A.; Barceló, D., Removal of pharmaceuticals during wastewater treatment and environmental risk assessment using hazard indexes. *Environ. Int.* **2010**, *36* (1), 15-26.
263. Wintgens, T.; Salehi, F.; Hochstrat, R.; Melin, T., Emerging contaminants and treatment options in water recycling for indirect potable use. *Water Sci. Technol.* **2008**, *57* (1), 99-107.
264. Taheran, M.; Brar, S. K.; Verma, M.; Surampalli, R. Y.; Zhang, T. C.; Valero, J. R., Membrane processes for removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) from water and wastewaters. *Sci. Total Environ.* **2016**, *547*, 60-77.
265. Ge, S.; Feng, L.; Zhang, L.; Xu, Q.; Yang, Y.; Wang, Z.; Kim, K.-H., Rejection rate and mechanisms of drugs in drinking water by nanofiltration technology. *EER* **2017**, *22* (3), 329-338.
266. Ma, N.; Wei, J.; Liao, R.; Tang, C. Y., Zeolite-polyamide thin film nanocomposite membranes: Towards enhanced performance for forward osmosis. *J. Membr. Sci.* **2012**, *405-406*, 149-157.
267. Navarro, M.; Benito, J.; Paseta, L.; Gascón, I.; Coronas, J.; Téllez, C., Thin-Film Nanocomposite Membrane with the Minimum Amount of MOF by the Langmuir-Schaefer Technique for Nanofiltration. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (1), 1278-1287.
268. Van Goethem, C.; Verbeke, R.; Hermans, S.; Bernstein, R.; Vankelecom, I. F. J., Controlled positioning of MOFs in interfacially polymerized thin-film nanocomposites. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4* (42), 16368-16376.
269. Carmona, E.; Andreu, V.; Picó, Y., Occurrence of acidic pharmaceuticals and personal care products in Turia River Basin: From waste to drinking water. *Sci. Total Environ.* **2014**, *484*, 53-63.
270. Houtman, C. J.; Kroesbergen, J.; Lekkerkerker-Teunissen, K.; van der Hoek, J. P., Human health risk assessment of the mixture of pharmaceuticals in Dutch drinking water and its sources based on frequent monitoring data. *Sci. Total Environ.* **2014**, *496*, 54-62.
271. Sorribas, S.; Kudasheva, A.; Almendro, E.; Zornoza, B.; de la Iglesia, Ó.; Téllez, C.; Coronas, J., Pervaporation and membrane reactor performance of polyimide based mixed matrix membranes containing MOF HKUST-1. *Chem. Eng. Sci.* **2015**, *124*, 37-44.
272. Biswal, B. P.; Panda, T.; Banerjee, R., Solution mediated phase transformation (RHO to SOD) in porous Co-imidazolate based zeolitic frameworks with high water stability. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2012**, *48* (97), 11868-11870.
273. Mustafa, D.; Breynaert, E.; Bajpe, S. R.; Martens, J. A.; Kirschhock, C. E. A., Stability improvement of Cu₃(BTC)₂ metal-organic frameworks under steaming conditions by encapsulation of a Keggin polyoxometalate. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2011**, *47* (28), 8037-8039.
274. Toyao, T.; Liang, K.; Okada, K.; Ricco, R.; Styles, M. J.; Tokudome, Y.; Horiuchi, Y.; Hill, A. J.; Takahashi, M.; Matsuoka, M.; Falcaro, P., Positioning of the HKUST-1 metal-organic framework (Cu₃(BTC)₂) through conversion from insoluble Cu-based precursors. *Inorg. Chem. Front.* **2015**, *2* (5), 434-441.
275. Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J.; Bryce, D. L., *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. Wiley: 2014.
276. Bustamante, P.; Peña, M. A.; Barra, J., Partial-solubility Parameters of Naproxen and Sodium Diclofenac. *J. Pharm. Pharmacol.* **1998**, *50* (9), 975-982.

277. Basu, S.; Balakrishnan, M., Polyamide thin film composite membranes containing ZIF-8 for the separation of pharmaceutical compounds from aqueous streams. *Sep. Purif. Technol.* **2017**, *179*, 118-125.
278. Vergili, I., Application of nanofiltration for the removal of carbamazepine, diclofenac and ibuprofen from drinking water sources. *J. Environ. Manage.* **2013**, *127*, 177-187.
279. Bohdziewicz, J.; Kudlek-Jelonek, E.; Dudziak, M., Removal of selected pharmaceutical compounds from the simulated municipal secondary effluent using the nanofiltration process. In *Monographs of the Environmental Engineering Committee Polish Academy of Sciences: Membranes and Membranes Processes in Environmental Protection*, Bodzek, M.; Pelczar, J., Eds. Polska Akademia Nauk. Komitet Inżynierii Środowiska: 2014; Vol. 119, pp 219-228.
280. Verliefde, A. R. D.; Cornelissen, E. R.; Heijman, S. G. J.; Petrinic, I.; Luxbacher, T.; Amy, G. L.; Van der Bruggen, B.; van Dijk, J. C., Influence of membrane fouling by (pretreated) surface water on rejection of pharmaceutically active compounds (PhACs) by nanofiltration membranes. *J. Membr. Sci.* **2009**, *330* (1), 90-103.
281. Mashallah Rezakazemi, A. D., Riasat Harami Hossein, Nasibeh Hajilari and Inamuddin, Fouling-resistant membranes for water reuse. *Environ. Chem. Lett.* **2018**, *16* (3), 715-763.
282. Wang, C.; Liu, X.; Keser Demir, N.; Chen, J. P.; Li, K., Applications of water stable metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45* (18), 5107-5134.
283. Jin, H.; Li, Y.; Liu, X.; Ban, Y.; Peng, Y.; Jiao, W.; Yang, W., Recovery of HMF from aqueous solution by zeolitic imidazolate frameworks. *Chem. Eng. Sci.* **2015**, *124*, 170-178.
284. Jin, H.; Li, Y.; Yang, W., Adsorption of Biomass-Derived Polyols onto Metal-Organic Frameworks from Aqueous Solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, *57* (35), 11963-11969.
285. Adler, S.; United, S.; American Institute of Chemical, E., *Vision 2020: 2000 separations roadmap*. Published by the Center for Waste Reduction Technologies of the AIChE in cooperation with the U.S. Dept. of Energy, Office of Industrial Technologies: [New York], 2000; p vii, 99 p.
286. Han, S.; Wong, H. T.; Livingston, A. G., Application of Organic Solvent Nanofiltration to Separation of Ionic Liquids and Products from Ionic Liquid Mediated Reactions. *Chem. Eng. Res. Des.* **2005**, *83* (3), 309-316.
287. Wong, H.-t.; Pink, C. J.; Ferreira, F. C.; Livingston, A. G., Recovery and reuse of ionic liquids and palladium catalyst for Suzuki reactions using organic solvent nanofiltration. *Green Chem.* **2006**, *8* (4), 373-379.
288. Wood, J.; Gifford, J.; Arba, J.; Shaw, M., Production of ultrapure water by continuous electrodeionization. *Desalination* **2010**, *250* (3), 973-976.
289. Ge, Q.; Wang, P.; Wan, C.; Chung, T. S., Polyelectrolyte-promoted forward osmosis-membrane distillation (FO-MD) hybrid process for dye wastewater treatment. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46* (11), 6236-6243.
290. Minear, R. A.; Amy, G. L.; Chemistry, A. C. S. D. o. E.; Meeting, A. C. S., *Water Disinfection and Natural Organic Matter: Characterization and Control*. American Chemical Society: 1996.
291. Xu, Y. C.; Wang, Z. X.; Cheng, X. Q.; Xiao, Y. C.; Shao, L., Positively charged nanofiltration membranes via economically mussel-substance-simulated co-deposition for textile wastewater treatment. *Chem. Eng. J. (Lausanne)* **2016**, *303*, 555-564.

292. An, A. K.; Guo, J.; Jeong, S.; Lee, E.-J.; Tabatabai, S. A. A.; Leiknes, T., High flux and antifouling properties of negatively charged membrane for dyeing wastewater treatment by membrane distillation. *Water Res.* **2016**, *103*, 362-371.
293. Koros, W. J.; Mahajan, R., Pushing the limits on possibilities for large scale gas separation: which strategies? *J. Membr. Sci.* **2000**, *175* (2), 181-196.
294. Soroko, I.; Lopes, M. P.; Livingston, A., The effect of membrane formation parameters on performance of polyimide membranes for organic solvent nanofiltration (OSN): Part A. Effect of polymer/solvent/non-solvent system choice. *J. Membr. Sci.* **2011**, *381* (1), 152-162.
295. Jimenez Solomon, M. F.; Bhole, Y.; Livingston, A. G., High flux hydrophobic membranes for organic solvent nanofiltration (OSN)—Interfacial polymerization, surface modification and solvent activation. *J. Membr. Sci.* **2013**, *434*, 193-203.
296. Buonomenna, M. G., Membrane processes for a sustainable industrial growth. *RSC Adv.* **2013**, *3* (17), 5694-5740.
297. Morris, R. E., How Does Your MOF Grow? *ChemPhysChem* **2009**, *10* (2), 327-329.
298. Bétard, A.; Fischer, R. A., Metal–Organic Framework Thin Films: From Fundamentals to Applications. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (2), 1055-1083.
299. Ha, K.; Lee, Y.-J.; Jung, D.-Y.; Lee, J. H.; Yoon, K. B., Micropatterning of Oriented Zeolite Monolayers on Glass by Covalent Linkage. *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2000**, *12* (21), 1614-1617.
300. Urbiztondo, M.; Pellejero, I.; Rodriguez, A.; Pina, M. P.; Santamaria, J., Zeolite-coated interdigital capacitors for humidity sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2011**, *157* (2), 450-459.
301. Li, Y.; Wee, L. H.; Volodin, A.; Martens, J. A.; Vankelecom, I. F. J., Polymer supported ZIF-8 membranes prepared via an interfacial synthesis method. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2015**, *51* (5), 918-920.
302. Hirose, M.; Ito, H.; Kamiyama, Y., Effect of skin layer surface structures on the flux behaviour of RO membranes. *J. Membr. Sci.* **1996**, *121* (2), 209-215.
303. Vrijenhoek, E. M.; Hong, S.; Elimelech, M., Influence of membrane surface properties on initial rate of colloidal fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes. *J. Membr. Sci.* **2001**, *188* (1), 115-128.
304. Tijing, L. D.; Woo, Y. C.; Choi, J.-S.; Lee, S.; Kim, S.-H.; Shon, H. K., Fouling and its control in membrane distillation—A review. *J. Membr. Sci.* **2015**, *475*, 215-244.
305. Melnikova, G. B.; Zhavnerko, G. K.; Chizhik, S. A.; Bildyukevich, A. V., Structure and mechanical properties of ultrafiltration membranes modified with Langmuir–Blodgett films. *Pet. Chem.* **2016**, *56* (5), 406-412.
306. Pandey, R. K.; Singh, A. K.; Upadhyay, C.; Prakash, R., Molecular self ordering and charge transport in layer by layer deposited poly (3,3'''-dialkylquarterthiophene) films formed by Langmuir-Schaefer technique. *J. Appl. Phys.* **2014**, *116* (9), 094311.
307. Pandey, R. K.; Upadhyay, C.; Prakash, R., Pressure dependent surface morphology and Raman studies of semicrystalline poly(indole-5-carboxylic acid) by the Langmuir–Blodgett technique. *RSC Adv.* **2013**, *3* (36), 15712-15718.
308. Pandey, R. K.; Yadav, S. K.; Upadhyay, C.; Prakash, R.; Mishra, H., Surface plasmon coupled metal enhanced spectral and charge transport properties of poly(3,3'''-dialkylquarterthiophene) Langmuir Schaefer films. *Nanoscale* **2015**, *7* (14), 6083-6092.

309. Zhavnerko, G.; Marletta, G., Developing Langmuir–Blodgett strategies towards practical devices. *Materials Science and Engineering: B* **2010**, *169* (1), 43-48.
310. Benito, J.; Fenero, M.; Sorribas, S.; Zornoza, B.; Msayib, K. J.; McKeown, N. B.; Téllez, C.; Coronas, J.; Gascón, I., Fabrication of ultrathin films containing the metal organic framework Fe-MIL-88B-NH₂ by the Langmuir–Blodgett technique. *Colloids Surf., A* **2015**, *470*, 161-170.
311. Khan, N. A.; Kang, I. J.; Seok, H. Y.; Jhung, S. H., Facile synthesis of nano-sized metal-organic frameworks, chromium-benzenedicarboxylate, MIL-101. *Chem. Eng. J. (Lausanne)* **2011**, *166* (3), 1152-1157.

Glosario



Glosario

AFM	Microscopía de fuerza atómica (<i>atomic force microscopy</i>)
AO	Naranja de acridina (<i>Acridine Orange</i>)
ATR	Reflexión total atenuada (<i>attenuated total reflectance</i>)
BDC	1,4-benzenodicarboxilato
BET	Brunauer-Emmett- Teller
BTC	1,4-benzenodicarboxilato
CREG	Grupo de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores
DCL	Diclofenaco
DMAc	Dimetilacetamida
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
EtOH	Etanol
FTIR	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (<i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>)
GO	Óxido de grafeno (<i>Graphene oxide</i>)
HDA	1,6 hexanodiamina
HKUST	<i>Hong Kong University of Science and Technology</i>
HPLC	Cromatografía líquida de alta eficacia (<i>high-performance liquid chromatography</i>)
HSP	Parámetros de solubilidad de Hansen (<i>Hansen solubility parameters</i>)
ICMA	Instituto de Ciencias Materiales de Aragón
INA	Instituto de Nanociencia de Aragón
IP	Polimerización interfacial (<i>interfacial polymerization</i>)
IPA	Isopropanol
IQTMA	Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente
IRMOF	<i>Isorecticular MOF</i>
ISA	<i>Integrally skinned asymmetric</i>
LMA	Laboratorio de Microscopías Avanzadas
LS	Langmuir-Schaefer
MeOH	Metanol
MIL	<i>Materiaux de l'Institut Lavoisier</i>
MINECO	<i>Ministerio de Economía y Competitividad</i>

MOF	<i>Metal-organic framework</i>
MPD	M-fenilendiamina (<i>m-phenylenediamine</i>)
MWCO	Molecular weight cut off
NAP	Naproxeno
NF	Nanofiltración
NMP	N-metilpirrolidona
ODA	Octadecilamina
OSN	Nanofiltración de disolventes orgánicos (<i>organic solvent nanofiltration</i>)
PA	Poliamida
PI	Poliimida
PP	Polipropileno
PEG	Polietilenglicol
RB	Rosa de Bengala (<i>Rose Bengal</i>)
rGO-ODA	Óxido de grafeno reducido y funcionalizado con octadecilamina.
RO	Ósmosis inversa (<i>reverse osmosis</i>)
SEM	Microscopia electrónica de barrido (<i>scanning electron microscopy</i>)
SY	Amarillo crepúsculo (<i>sunset yellow</i>)
TEM	Microscopia electrónica de transmisión (<i>transmission electron microscopy</i>)
TFC	<i>Thin film composite</i>
TFN	<i>Thin film nanocomposite</i>
TGA	Termogravimetría (<i>Thermogravimetry</i>)
THF	Tetrahidrofurano
TMC	Cloruro de trimesoilo (<i>Trimesoyl chloride</i>)
UF	Ultrafiltración
UiO	<i>University of Oslo</i>
UV-Vis	Ultravioleta visible
XPS	Espectroscopia fotoelectrónica emitida por rayos X (<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>).
XRD	Difracción de rayos X (<i>X-ray diffraction</i>)
ZIF	<i>Zeolitic imidazolate framework</i>